

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開 2001-109101 (P2001-109101A)	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication 2001 - 109101(P2001 - 109101A)
(43) 【公開日】 平成 13 年 4 月 20 日 (2001. 4. 20)	(43) [Publication Date of Unexamined Application] Heisei 13 year April 20 day (2001.4.20)
(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料及びこれを用いた X 線画像形成ユニットと X 線画像記録方法	(54) [Title of Invention] PHOTOTHERMOGRAPHIC MATERIAL AND X-RAY IMAGE FORMATION UNIT WHICH USES THIS X-RAY IMAGE RECORDING METHOD
(51) 【国際特許分類第 7 版】 G03C 1/498 502 503 504 1/76 351 G21K 4/00	(51) [International Patent Classification 7th Edition] G03C 1/498 502 503 504 1/76 351 G21K 4/00
【F1】 G03C 1/498 502 503 504 1/76 351 G21K 4/00 A	[FI] G03C 1/498 502 503 5 04 1/76 351 G21K 4/00 A
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 8	[Number of Claims] 8
【出願形態】 OL	[Form of Application] OL
【全頁数】 32	[Number of Pages in Document] 32
(21) 【出願番号】 特願平 11-283960	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 11 - 283960
(22) 【出願日】 平成 11 年 10 月 5 日 (1999. 10. 5)	(22) [Application Date] 1999 October 5 day (1999.10.5)
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 000001270	[Applicant Code] 000001270
【氏名又は名称】 コニカ株式会社	[Name] KONICA CORPORATION (DB 69-055-2815)
【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿 1 丁目 26 番 2 号	[Address] Tokyo Shinjuku-ku Nishishinjuku 1-26-2
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 安達 仁	[Name] Adachi Hitoshi
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株	[Address] Inside of Tokyo Hino City Sakura-cho 1 Konica Corp

式会社内

【テーマコード（参考）】 2G0832H123

【Ｆターム（参考）】 2G083 AA02 DD13 DD17 EE02 EE05
2H123 AB00 AB03 AB17 AB18 BA00 BA43 BA64 BB00 BB
(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、染料を有する熱現像感光材料を熱現像処理した後に染料の残存による色汚染がない熱現像感光材料及びこれを用いたＸ線画像形成ユニットとＸ線画像記録方法を得ることにある。

【解決手段】 支持体を挟んで両側に、少なくとも１層の感光性ハロゲン化銀を含有する熱現像感光層を有する熱現像感光材料において、該感光層又は感光層と支持体の間の少なくとも１層中に、熱又は光によって漂白される染料を含有し、かつ該感光層及び染料を含有する層が、溶媒の３０％以上が水である塗布液を用いて塗設されたものであることを特徴とする熱現像感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項１】 支持体を挟んで両側に、少なくとも１層の感光性ハロゲン化銀を含有する熱現像感光層を有する熱現像感光材料において、該感光層又は感光層と支持体の間の少なくとも１層中に、熱又は光によって漂白される染料を含有し、かつ該感光層及び染料を含有する層が、溶媒の３０％以上が水である塗布液を用いて塗設されたものであることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項２】 感光性ハロゲン化銀が、極大感光波長が３００ｎｍ以上６００ｎｍ以下となるように増感色素により分光増感されていることを特徴とする請求項１に記載の熱現像感光材料。

【請求項３】 感光性ハロゲン化銀が、貴金属乃至カルコゲン化合物により化学増感されていることを特徴とする請求項１又は２に記載の熱現像感光材料。

【請求項４】 一般式１で表される化合物の少なくとも

oration (DB 69-055-2815)

[Theme Code (Reference)] 2G0832H123

(57) [Abstract]

[Problem] As for objective of this invention, thermal developing process after doing photothermographic material which possesses dye, there are times when photothermographic material and use this the X-ray image formation unit and X-ray image recording method which is not color pollution with remains of dye are obtained.

[Means of Solution] Putting between support, to both sides, In photothermographic material which possesses thermal developing photosensitive layer which at least contains the photosensitive silver halide of 1 layer putting. Layer which contains said photosensitive layer or photosensitive layer and dye wherebetween of support at least in 1 layer, bleaching is done by heater light, at same time contains said photosensitive layer and dye, making use of coating solution where 30 % or higher of solvent is water coating the photothermographic material which designates that it is something which is done as feature.

[Claim(s)]

[Claim 1] Putting between support, to both sides, In photothermographic material which possesses thermal developing photosensitive layer which at least contains the photosensitive silver halide of 1 layer putting. Layer which contains said photosensitive layer or photosensitive layer and dye wherebetween of support at least in 1 layer, bleaching is done by heater light, at same time contains said photosensitive layer and dye, making use of coating solution where 30 % or higher of solvent is water coating the photothermographic material which designates that it is something which is done as feature.

[Claim 2] In order photosensitive silver halide, for peak photosensitive wavelength to become 300 nm or greater 600 nm or less, with sensitizing dye the spectral sensitization photothermographic material which is stated in Claim 1 which designates that it is done as feature.

[Claim 3] Photosensitive silver halide, with noble metal to chalcogen compound chemical sensitization photothermographic material which is stated in the Claim 1 or 2 which designates that it is done as feature.

[Claim 4] At least 1 kind of compound which is displayed with

1種が、更に含有されていることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の熱現像感光材料。

【化1】

一般式1



【式中、Hal₁及びHal₂はハロゲン原子を表す。Hal₁及びHal₂は同じであっても異なっても良い。Xはアニオン基を表す。R₁はカルボニル基を部分構造として有する基を表しR₂及びR₃は窒素原子に置換可能な置換基又は水素原子を表す。R₁～R₃は窒素原子が環内原子となる環状構造を形成するように互いに結合することはない。nは1又は2を表す。】

【請求項5】 請求項1乃至4に記載の熱現像感光材料を、希土類蛍光体粒子を有するX線増感スクリーンの蛍光面と密着させてなることを特徴とするX線画像形成ユニット。

【請求項6】 X線増感スクリーンが、X線による発光スペクトルが300nm以上600nm以下において最大であることを特徴とする請求項5に記載のX線画像形成ユニット。

【請求項7】 請求項5乃至6に記載のX線画像形成ユニットに、X線発生装置を光源としてX線を照射することにより画像を得ることを特徴とするX線画像記録方法。

【請求項8】 請求項7に記載のX線画像記録方法により画像を記録した熱現像感光材料を、100℃～150℃に加熱することにより画像を得ることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱現像感光材料及びこれを用いたX線画像形成ユニットとX線画像記録方法に関し、詳しくは、露光、画像記録後に、熱または光によって漂白される染料を感光層または感光層と支持体間の少なくとも1層に含有する熱現像感光材料及びこれを用いたX線画像形成ユニットとX線画像記録方法及び

General Formula 1, furthermore the photothermographic material which is stated in Claim 1 and 2 or 3 which designate that it is contained as feature.

[Chemical Formula 1]

(In Formula, Hal₁ and Hal₂ display halogen atom Hal₁ and Hal₂ are good being being same, differing. X displays anionic group. R₁ displays group which possesses carbonyl group as partial structure and R₂ and R₃ displays substitutable substituent or hydrogen atom in nitrogen atom. As for R₁ to R₃ in order to forming structure where nitrogen atom becomes the endocyclic atom, there are not times when it connects mutually. n displays 1 or 2.]

[Claim 5] Sticking photothermographic material which is stated in Claims 1 through 4, with fluorescent surface of the X-ray sensitization screen which possesses rare earth phosphor particle, X-ray image formation unit which designates that it becomes as feature.

[Claim 6] X-ray sensitization screen, light emission spectrum due to X-ray X-ray image formation unit which is stated in the Claim 5 which designates that it is a maximum in 300 nm or greater 600 nm or less as feature.

[Claim 7] In X-ray image formation unit which is stated in Claim 5 to 6, X-ray image recording method which designates that image is obtained by shooting X-ray with x-ray generator as the light source as feature.

[Claim 8] Image formation method which designates that image is obtained by heating the photothermographic material which records image with X-ray image recording method which is stated in the Claim 7, to 100 °C to 150 °C as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards photothermographic material and X-ray image formation unit and X-ray image recording method which use this, details, after exposing and image recording, dye which bleaching is done are something regarding photosensitive layer or photosensitive layer and photothermographic material and use this X-ray

画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から印刷製版や医療の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が、作業性の上で問題となっており、近年では環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。

【0003】処理廃液を出さないための技術としては、熱現像処理法を用いて写真画像を形成する熱現像感光材料が挙げられる。例としては米国特許第3,152,904号、同第3,457,075号、及びD. モーガン (Morgan) とB. シェリー (Shelly) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第2頁、1969年) に開示されている。

【0004】このような熱現像感光材料は、還元可能な銀源 (例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒 (例えばハロゲン化銀)、及び還元剤を通常 (有機) バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温に加熱した場合に還元可能な銀源 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

【0005】しかしこの方法では、従来の湿式処理の感光材料に比べて小さなハロゲン化銀を使用しなければならないため、写真感度は著しく低く、医療のX線撮影などの分野においてはこれまで余り適用された例が無い。

【0006】しかしながら、ハロゲン化銀の粒径を余り現像性を損なわない程度に大きくし、化学増感をかける、更に有機銀塩との接触を充分にして現像性を高める等により、かなりの感度の上昇が見込め、また、増感スクリーン側からの発光効率の増大により増感スクリーンを用いた直接撮影に用いる可能性があることは、例えば、

image formation unit and X-ray image recording method and image formation method which between of the support contains at least in 1 layer with heat or light.

[0002]

[Prior Art] From until recently, with field of photoengraving and medicine, the waste solution which accompanies wet treatment of imaging material, has become problem on workability, recently reduced amount of process waste liquid is strongly desired even from viewpoint of environmental protection and space-saving.

[0003] As technology because process waste liquid is not put out, you can list photothermographic material which forms photograph image making use of thermal developing method. As example U. S. Patent No. 3,152,904 number and same No. 3,457,075 number, it is disclosed in the "It is treated by heat silver system (Thermally processed Silver Systems)" (Imaging * processes * and * materials (Imaging Processes and Materials) Neblette 8th edition, Sturge (Sturge), V. Walworth (Walworth), A. Shepp (Shepp) compilation, page 2 and 1969) due to and D. Morgan (Morgan) and B. Shelly (Shelly).

[0004] This kind of photothermographic material, photocatalyst (for example silver halide) of reducible silver source (for example organic silver salt) and catalytic amount, contains with state which usually disperses and reducing agent in the (organic) binder matrix. photothermographic material is stability with ambient temperature, but after exposing silver is formed when it heats to high temperature reducible silver source (It functions as oxidant.) with via redox reaction with the reducing agent. This redox reaction is promoted by catalysis of latent image which occurs with exposure. silver which is formed with reaction of organic silver salt in exposed region offers black image, this forms unexposed region and contrast, can do the formation of image.

[0005] But with this method, small silver halide must be used in comparison with the photosensitive material of conventional wet treatment, because, there is not an example where the photographic sensitivity is low considerably, regarding X-ray photographing or other field of the medicine is excessively applied so far.

[0006] But, particle diameter of silver halide in extent which excessively does not impair the developing behavior to enlarge, chemical sensitization is applied, rise of considerable sensitivity anticipates the developing behavior such as is raised furthermore with contact with organic silver salt as the satisfactory with, in addition, being possibility which is used for direct photographing

特開平 10-282602号に記載されている。

【0007】また、医療用X線撮影材料として感光材料を蛍光スクリーンと組み合わせて用いる場合、感光材料に両面からの露光を行うが、両面から露光を行うとクロスオーバー光による画像のボケが発生するため、通常はクロスオーバー光を遮断する為の染料層を設けるのがX線感光材料においては普通である。この染料は露光時にその効果を発揮した後は速やかに漂白乃至脱色されるのが好ましく、これが残留すると不要な着色をもたらし、診断の妨げとなる。液処理によるX線感光材料はこれを処理液中において処理するために、クロスオーバーカット染料が残留しても処理液中に流れ出すことで感光材料中にこれが残らない。しかしながら、熱現像感光材料においては、露光後から熱現像処理迄の間に染料が完全に脱色或いは除去される必要がある。

【0008】熱現像感光材料においても脱色性の染料をハレーション等による鮮鋭性劣化の防止のために用いる事は行われており、この場合にこれら染料の脱色がやはり問題となる。通常は熱により脱色しやすい染料が選ばれるが、熱現像条件の変動等により脱色が不十分になる事がある。この様な問題に対し、染料の脱色を速め、消色を完全とするために層内に消色剤を添加することが行われている。

【0009】しかしながら、層内において、この様な染料は消色剤と近接して存在しているため、露光前の保存時に消色が進行してしまうという欠点を有していた。これらの染料の残存は、特に医療用途においては診断性の問題を引き起こし、充分な解決が必要とされる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、染料を有する熱現像感光材料を熱現像処理した後に染料の残存による色汚染がない熱現像感光材料及びこれを用いたX線画像形成ユニットとX線画像記録方法を得ることにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の手段により達成される。

which uses sensitization screen with increase of light emission efficiency from sensitization screen side is stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-282602 number.

[0007] In addition, as medical X-ray photographic material when it uses photosensitive material combining with the fluorescence screen, it exposes from both surfaces in photosensitive material, but when it exposes from both surfaces, because Crossover light occurs, usually providing dye layer in order to block crossover light it is normal regarding X-ray photosensitive material. When as for this dye when exposing after effect was shown, rapidly bleaching to decoloration it is desirable to be done, this remains, it brings unnecessary coloration, becomes interference of diagnosis. As for X-ray photosensitive material due to liquid treatment in order to treat this in the processing solution, crossover cut dye remaining, by fact that it flows out in processing solution this does not remain in photosensitive material. But, from after exposing dye completely decoloration or has regarding photothermographic material necessity to be removed between to thermal developing process.

[0008] Using for preventing sharpness deterioration with halation etc is done dye of the decolorizing property regarding photothermographic material, decoloration of these dye after all becomes problem in this case. dye which usually decoloration it is easy to do with heat is chosen, but there are times when decoloration becomes insufficient depending upon fluctuation etc of thermal developing condition. Vis-a-vis this kind of problem, decoloration of dye is hastened, adding bleaching agent to intralayer in order to make bleached complete is done.

[0009] But, this kind of dye bleaching agent and proximity doing, because it exists, had had deficiency that in intralayer, bleached advances when retaining before exposing. Remains of these dye cause diagnosis characteristic problem regarding the especially medical application, satisfactory solution is needed.

[0010]

[Problems to be Solved by the Invention] Therefore, as for objective of this invention, thermal developing process after doing the photothermographic material which possesses dye, there are times when photothermographic material and use this X-ray image formation unit and X-ray image recording method which is not color pollution with the remains of dye are obtained.

[0011]

[Means to Solve the Problems] Above-mentioned objective of this invention is achieved by means below.

【0012】 1. 支持体を挟んで両側に、少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀を含有する熱現像感光層を有する熱現像感光材料において、該感光層又は感光層と支持体の間の少なくとも1層中に、熱又は光によって漂白される染料を含有し、かつ該感光層及び染料を含有する層が、溶媒の30%以上が水である塗布液を用いて塗設されたものであることを特徴とする熱現像感光材料。

【0013】 2. 感光性ハロゲン化銀が、極大感光波長が300nm以上600nm以下となるように増感色素により分光増感されていることを特徴とする前記1に記載の熱現像感光材料。

【0014】 3. 感光性ハロゲン化銀が、貴金属乃至カルコゲン化合物により化学増感されていることを特徴とする前記1又は2に記載の熱現像感光材料。

【0015】 4. 一般式1で表される化合物の少なくとも1種が、更に含有されていることを特徴とする前記1、2又は3に記載の熱現像感光材料。

【0016】

【化2】

一般式1



【0017】 【式中、Hal₁及びHal₂はハロゲン原子を表す。Hal₁及びHal₂は同じであっても異なっても良い。Xはアニオン基を表す。R₁はカルボニル基を部分構造として有する基を表しR₂及びR₃は窒素原子に置換可能な置換基又は水素原子を表す。R₁~R₃は窒素原子が環内原子となる環状構造を形成するように互いに結合することはない。nは1又は2を表す。】

5. 前記1乃至4に記載の熱現像感光材料を、希土類蛍光体粒子を有するX線増感スクリーンの蛍光面と密着させてなることを特徴とするX線画像形成ユニット。

【0018】 6. X線増感スクリーンが、X線による発

[0012] Putting between 1. support, to both sides, In photothermographic material which possesses thermal developing photosensitive layer which at least contains the photosensitive silver halide of 1 layer putting, Layer which contains said photosensitive layer or photosensitive layer and dye wherebetween of support at least in 1 layer, bleaching is done by heater light, at same time contains said photosensitive layer and dye, making use of coating solution where 30% or higher of solvent is water coating the photothermographic material which designates that it is something which is done as feature.

[0013] In order 2. photosensitive silver halide, for peak photosensitive wavelength to become 300 nm or greater 600 nm or less, with sensitizing dye the spectral sensitization photothermographic material which is stated in aforementioned 1 which designates that it is done as feature.

[0014] 3. photosensitive silver halide, with noble metal to chalcogen compound chemical sensitization photothermographic material which is stated in the aforementioned 1 or 2 which designates that it is done as feature.

[0015] At least 1 kind of compound which is displayed with 4. General Formula 1, furthermore the photothermographic material which is stated in aforementioned 1, 2 or 3 which designates that it is contained as feature.

[0016]

[Chemical Formula 2]

[0017] (In Formula, Hal₁ and Hal₂ display halogen atom. Hal₁ and Hal₂ are good being being same, differing. X displays anionic group. R₁ displays group which possesses carbonyl group as partial structure and R₂ and R₃ displays substitutable substituent or hydrogen atom in nitrogen atom. As for R₁ to R₃ in order to forming structure where nitrogen atom becomes the endocyclic atom, there are not times when it connects mutually. n displays 1 or 2.]

Sticking photothermographic material which is stated in 5. aforementioned 1 to 4, with fluorescent surface of X-ray sensitization screen which possesses rare earth phosphor particle, X-ray image formation unit which designates that it becomes as feature.

[0018] 6. X-ray sensitization screen, light emission spectrum du

光スペクトルが300nm以上600nm以下において最大であることを特徴とする前記5に記載のX線画像形成ユニット。

【0019】7. 前記5乃至6に記載のX線画像形成ユニットに、X線発生装置を光源としてX線を照射することにより画像を得ることを特徴とするX線画像記録方法。

【0020】8. 前記7に記載のX線画像記録方法により画像を記録した熱現像感光材料を、100℃～150℃に加熱することにより画像を得ることを特徴とする画像形成方法。

【0021】熱現像感光材料は、非感光性有機銀塩、感光性ハロゲン化銀及び還元剤を通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有する感光層を有している。これらの熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温に加熱した場合に、露光で発生した感光性ハロゲン化銀上の潜像を触媒核とする感光層内の溶解物理現像（有機銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応）により銀を生成する。

【0022】本発明は上記の通り、露光後に熱または光によって漂白される染料を感光層または感光層と支持体間のいずれか1層に含有する熱現像感光材料を用いることにより達成される。

【0023】本発明において、これらの熱または光によって漂白される染料を含有する層はX線用感光材料の場合には、この熱または光によって漂白される染料層により、画像露光時に熱現像感光層を透過してくる蛍光増感スクリーンからの光を吸収し遮断することにより感光材料に鮮鋭性の向上をもたらすものである。これらの層は、支持体の両面に感光層を有するX線撮影感光材料の場合には支持体の反対側からのいわゆるクロスオーバー光の遮断層として有効に作用する。

【0024】本発明においては、光によって漂白される染料は加熱現像後に、これを全面露光しこの染料を脱色する消色剤として感光性含ハロゲン化合物を共に用い、この光分解によって生成するハロゲンラジカルまたはハロゲン化水素酸の作用で脱色される染料であり、好ましい染料はメロシアン染料である。又、この様な含ハロゲン化合物とメロシアン染料を用いた脱色、透明化の方法が好ましく用いられる。

to X-ray X-ray image formation unit which is stated in theaforementioned 5 which designates that it is a maximum in 300 nm or greater 600 nm or lessas feature.

[0019] In X-ray image formation unit which is stated in 7. afore mentioned 5 to 6, theX-ray image recording method which designates that image is obtained by 照射 shooting theX-ray with x-ray generator as light source as feature.

[0020] Image formation method which designates that image is obtained by heating thephotothermographic material which records image with X-ray image recording method which is stated in the8. aforementioned 7, to 100 °C to 150 °C as feature.

[0021] Photothermographic material has had photosensitive layer which is contained with state whichusually disperses photo-insensitive organic silver salt, photosensitive silver halide and reducing agent in organic binder matrix. These photothermographic material are stability with ambient temperature, but after exposing when itheats to high temperature, silver is formed with solution reasondevelopment (organic silver salt (It functions as oxidant.) with redox reaction with reducing agent) inside photosensitive layer which designates latent image onthe photosensitive silver halide which occurs with exposure as catalyst nucleus.

[0022] This invention above-mentioned sort, is achieved after exposing dyewhich bleaching is done by using photothermographic material which is contained in theany 1 layer between photosensitive layer or photosensitive layer and support with heat or light.

[0023] Regarding to this invention, it is something which brings improvementof sharpness to photosensitive material by fact that layer which containsthe dye which bleaching is done in case of photosensitive material for X-ray,absorbs light from fluorescence sensitization screen which transmits thermal developing photosensitive layer at timeof image exposure with dye layer which bleaching is done with this heat or light,with these heat or light and blocks. These layers in case of X-ray photographing photosensitive material which possesses the photosensitive layer in both surfaces of support operate effectively as barrier layerof so-called crossover light from opposing side of support.

[0024] Regarding to this invention, it is a dye which decoloration is done inaction of halogen radical or hydrohalic acid where after thermal developing, this entire surfaceit exposes dye which bleaching is done with light and uses thephotosensitive halogen containing compound together decoloration is done, this dye as bleaching agent which itforms with this photodecomposition, desirable dye is merocyanine dye. It can use method of this kind of halogen containing compound of also, and decoloration and

【0025】又、本発明のもう一つの漂白性染料としては熱漂白性染料である。これは、加熱時にベンゾピナールから形成されるケチル基によって還元される還元性染料であり、還元性染料を用いた脱色方法である。

【0026】これにより、保存時には該染料の脱色が起こらず、これを光或いは熱に晒したときのみ生成するハロゲンラジカル或いはケチル基により染料の漂白が起こるので好適な露光時に作用し、残色がない、有効なクロスオーバー光カット染料となる。

【0027】これら光および熱により漂白する染料層の好ましいバインダーは水性バインダーである。特願平11-196657号にも光および熱により漂白する染料を有するクロスオーバー光遮断層についての技術が開示されているが、本発明においては、水性のバインダーを用いた、溶媒の30%以上が水である塗布液を用いて塗設されたものを用いることにより本発明の光および熱により漂白する染料が安定に層中に微粒子分散体として存在し、露光前に不要な反応を起こし染料が漂白されることがなく、更に含ハロゲン化合物やピナールが不要な反応を起こすことなく熱現像感光材料の性能に悪影響を与えないという特徴を有している。水性のバインダーポリマーについては後に詳述する。

【0028】本発明のクロスオーバー光遮断層に好ましく用いられる光漂白性着色組成物の1要素である前記感光性含ハロゲン化合物は光の照射によって分解してハロゲンラジカルまたはハロゲン化水素酸を放出する有機化合物である。この様な化合物は、例えば、米国特許第3,902,903号、英国特許第1,432,138号各明細書、特開昭50-120328号、同50-119624号、同55-24113号公報などによって多くのものが公知であり、本発明においてはそのような公知の感光性含ハロゲン化合物の中から適宜選択して用いることができる。

【0029】本発明の感光性含ハロゲン化合物の典型的な例としては次の一般式(1)で表される化合物が挙げられる。

【0030】

clarification which use merocyanine dye desirably.

[0025] It is a thermal bleaching property dye as bleaching property dye of another of also, this invention. This is reductivity dye which is reduced it is formed when heating from thebenzo pinacol by jp8 jp11 basis is bleaching method which uses reductivity dye.

[0026] Because of this, when retaining decoloration of said dye not to happen, when Sarashi doing this in light or heat only, because bleaching of the dye happens halogen radical which is formed or with jp8 jp11 basis it operates at time of preferred exposure, there is not a residual color, it becomes effective crossover optical cut dye.

[0027] Binder where dye layer which bleaching is done is desirable is the aqueous binder with these lights and heat. With light and heat is done concerning crossover light shielding layer which possesses the dye which bleaching technology is disclosed even in Japan Patent Application Hei 11 - 196657 number, but, Regarding to this invention, binder of aqueous it uses. By using those which coating are done with light and heat of the this invention making use of coating solution where 30 % or higher of solvent is the water dye which bleaching is done in stability exists in layer as microparticle dispersion. Before exposing unnecessary reaction happens and it has possessed the feature that dye are not times when bleaching it is done, does not give adverse effect to performance of photothermographic material furthermore without the halogen containing compound and pinacol causing unnecessary reaction. You detail afterwards concerning binder polymer of aqueous.

[0028] Aforementioned photosensitive halogen containing compound which is a 1 element of optical bleaching property colored composition which is used for crossover light shielding layer of this invention desirably disassembling with the lighting of light, is organic compound which discharges halogen radical or the hydrohalic acid. This kind of compound, many ones to be public knowledge for example U. S. Patent No. 3,902,903 number, the British Patent No. 1,432,138 number each specification, with Japan Unexamined Patent Publication Showa 50 - 120328 number, same 50 - 119624 number and same 55 - 24113 disclosure etc, regarding to this invention and selecting appropriately from midst of photosensitive halogen containing compound of that kind of public knowledge you can use.

[0029] You can list compound which is displayed with following General Formula (1) as typical example of photosensitive halogen containing compound of this invention.

[0030]

【化 3】

一般式(1)

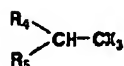


【0031】式中、Xはハロゲン原子を表す。R₁、R₂、R₃は同じでも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数2～11のアルキルカルボニル基、炭素数7～15のアリールカルボニル基、炭素数1～10のアルキル基若しくは炭素数6～14のアリール基が置換したアミド基又は炭素数1～10のアルキル基若しくは炭素数6～14のアリール基が置換したスルホネート基（これらの基の中のアルキル基又はアリール基は更にハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、カルバメート基、カーボネート基、スルホネート基又はカルボキシレート基などで置換されていてもよい）を表す。R₁とR₂は互いに結合してシクロアルキル環を形成してもよい。

【0032】一般式(1)に包含される化合物を更に具体的に表せば、四臭化炭素テトラブromブタン、ヘキサブromシクロヘキサン、α-クロロ-p-ニトロトルエン、ヨードホルム、ヘキサブromエタン、ベンゾトリクロライド、α-ブrom-p-ニトロトルエン、α-ブrom-m-ニトロトルエン、α、α'-ジクロロ-o-キシレン、α、α'-ジブrom-p-キシレン、α、α'、α'-テトラブromキシレン、トリブromエチルシンナメートなどの他に、式：

【0033】

【化 4】



【0034】で表される化合物、ここでR₄はアルキル基又はアリール基を表し、R₅はヒドロキシ基、アルコキシ基、カルバメート基、カルボネート基、スルホネート基、ホスフェート基又はカルボキシレート基を表し、Xはハロゲン原子を表す。例えば、2, 2, 2-トリブromエタノール、2, 2, 2-トリブromエチルシクロヘキサンカルバメート、2, 2, 2-トリブromエチルベンゼンカルバメート、2, 2, 2-トリブromエチルベンゾエート、2, 2, 2-トリブromエチルエチルカーボネート、1, 1, 1-トリクロロプロパノール、2, 2, 2-トリクロロエタノール、2, 2-ジブrom-2-クロロ-1-フェニルエタノール、2-メチル-1, 1

[Chemical Formula 3]

[0031] In Formula, X displays halogen atom R₁, R₂ and R₃ being same, even when are possible, each hydrogen atom, alkyl carbonyl group of halogen atom, nitro group, carbon number 1 to 10 alkyl group, the carbon number 6 to 14 aryl group and carbon number 2 to 11, aryl carbonyl group of carbon number 7 to 15, to differ, display the sulfonate group (As for alkyl group or aryl group in these bases furthermore optionally substitutable with such as halogen atom, hydroxyl group, nitro group, alkyl group, aryl group, alkoxy group, carbamate group, carbonate group and sulfonate group or carboxylate group) which amide group or carbon number 1 to 10 alkyl group or carbon number 6 to 14 aryl group which carbon number 1 to 10 alkyl group or carbon number 6 to 14 aryl group substitute substitute. R₁ and R₂ connecting mutually, may form cycloalkyl ring.

[0032] If furthermore you display compound which is included in General Formula (1) concretely, carbon tetrabromide tetrabromobutane, hexabromocyclohexane and -chloro-p-nitrotoluene, iodo form, the hexabromoethane, benzo tri chloride and -bromo-p-nitrotoluene, -bromo-m-nitrotoluene, the, 'di chloro-o-xylene, ', 'di bromo-p-xylene, in, ', 'tetra bromo xylene and tri bromo ethyl cinnamate or other otherthings, formula:

[0033]

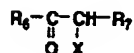
[Chemical Formula 4]

[0034] So compound which is displayed, R₄ displays alkyl group or aryl group here, the R₅ displays hydroxyl group, alkoxy group, carbamate group, carbonate group, the sulfonate group, phosphate basis or carboxylate group, X displays halogen atom for example 2,2,2-tri bromo ethanol, 2,2,2-tri bromo ethyl cyclohexane carbamate, 2,2,2-tri bromo ethyl benzene carbamate, 2,2,2-tri bromo ethyl benzoate, 2,2,2-tri bromo ethyl ethyl carbonate, 1,1,1-trichloro propanol, 2, 2,2-trichloro ethanol and 2,2-di bromo-2-chloro-1-phenyl ethanol, 2-methyl-1,1,1-tri bromo-2-propanol, formula such as bis(2,2,2-tri bromo ethoxy) diphenylmethane, p-toluenesulfonyl group tri bromo ethyl

、1-トリブロム-2-ブロパノール、ビス(2, 2, 2-トリブロムエトキシ)ジフェニルメタン、p-トルエンスルホニルトリブロムエチルウレタン、2, 2, 2-トリブロムエチルステアレート、2, 2, 2-トリブロムエチル-フロエート、ビス(2, 2, 2-トリブロムエチル)サクシネートなど、式:

【0035】

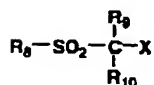
【化5】



【0036】で表される化合物、ここでR₆はアミノ基、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~14のアリール基を表し、R₇は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアシル基を表し、Xはハロゲン原子を表す。例えば、2-ブロモアセトフェノン、2-ブロモ-2-フェニルアセトフェノン、2-ブロモ-1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオン、α-ブロモ-2, 5-ジメトキシアセトフェノン、α-ブロモ-γ-ニトロ-β-フェニルブチロフェノン、α-ヨード-γ-ニトロ-β-フェニルブチロフェノン、2-ブロモ-p-フェニルアセトフェノン、2-クロロ-p-フェニルアセトフェノン、2-ブロモ-p-ブロムアセトフェノン、1, 3-ジクロロアセトン、2, 2'-ジクロロ-4-クロロメチルカルボナミド-ベンゾフェノンなど、式:

【0037】

【化6】



【0038】で表される化合物、ここでR₈は炭素数6~12のアリール基又はベンゾチアゾール基を表し、R₉とR₁₀は互いに同じでも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~5のアルキル基又は炭素数1~11のアミド基を表し、Xはハロゲン原子を表す。例えば、2-ブロム-2-フェニルスルホニルアセトアミド、2-ブロム-2-(p-トリルスルホニル)アセトアミド、2-トリブロムメチルスルホニルベンゾチアゾール、ジブロムメチルスルホニルベンゼン、トリブロムメチルスルホニルベンゼンなど、及び式:

【0039】

urethane, 2,2,2-tri bromo ethyl stearate, 2,2,2-tri bromo ethyl-furo A.jp7 and bis(2,2,2-tri bromo ethyl) succinate

[0035]

[Chemical Formula 5]

[0036] So compound which is displayed, R₆ displays amino group, the carbon number 1 to 10 alkyl group and carbon number 6 to 14 aryl group here, R₇ displays hydrogen atom, carbon number 1 to 10 alkyl group and the carbon number 1 to 10 acyl group, X displays halogen atom for example 2-bromo acetophenone and 2-bromo-2-phenyl acetophenone, 2-bromo-1,3-di phenyl-1,3-propane dion, -bromo-2,5-di methoxy acetophenone, -bromo- -nitro- -phenyl butyrophenone, -iodo- -nitro- -phenyl butyrophenone, 2-bromo-p-phenyl acetophenone, 2-chloro-p-phenyl acetophenone, 2-bromo-p-bromo acetophenone, formula such as 1,3-di chloro acetone and 2,2'-di chloro-4-chloro methyl carbo common D-benzophenone:

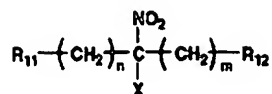
[0037]

[Chemical Formula 6]

[0038] So compound which is displayed, R₈ displays carbon number 6 to 12 aryl group or the benzothiazole group here, R₉ and R₁₀ being mutually same, even when are possible, each hydrogen atom, halogen atom, display carbon number 1 to 5 alkyl group or carbon number 1 to 11 the amide group, to differ, X displays halogen atom for example 2-bromo-2-phenyl sulfonyl acetamide, 2-bromo-2-(p-tolyl sulfonyl) acetamide, and formula such as 2-tri bromo methyl sulfonyl benzothiazole, dibromo methyl sulfonyl benzene and tri bromo methyl sulfonyl benzene:

[0039]

【化 7】



【0040】で表される化合物、ここで n 及び m は 1 ~ 5 の整数を表し、 R_{11} 及び R_{12} は OH

【0041】

【化 8】



【0042】又は $-SO_2-R'$ 、ここで R' は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表し、 X はハロゲン原子を表す。例えば、2-ブromo-2-ニトロ-1,3-ジベンゾイルオキシ-2-ブromo-2-ニトロプロパン、2-ブromo-2-ニトロトリメチレンビスフェニルカーボネートなどがある。

【0043】別の例として、次の一般式 (II) で表される化合物が挙げられる。

【0044】

【化 9】

一般式(II)



【0045】式中 A は置換基を有していてもよいヘテロ環を表し、 B_1 、 B_2 及び B_3 は水素原子、塩素原子及び臭素原子の中から選ばれた原子を表す。ただし、 B_1 、 B_2 、 B_3 の少なくとも 1 つは塩素原子又は臭素原子である。

【0046】具体例としては、 ω 、 ω 、 ω -トリブromoキナルジン、 ω 、 ω -ジブromoキナルジン、2- ω 、 ω 、 ω -トリブromoメチル-4-メチルキナルジン、 ω 、 ω -ジクロロメチルキノリンなどの米国特許第 3,902,903 号明細書に記載された化合物がある。

【0047】更に、次の一般式 (III) で表される化合物が挙げられる。

[Chemical Formula 7]

[0040] So compound which is displayed, n and m to display integer of the 1 to 5 here, as for R_{11} and R_{12} OH

[0041]

[Chemical Formula 8]

[0042] Or $-SO_2-R'$, R' displays carbon number 1 to 5 alkyl group or carbon number 6 to 12 aryl group here, the X displays halogen atom for example 2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol, there is a 1,3-di benzoyl oxy-2-bromo-2-nitropropane and a 2-bromo-2-nitro trimethylene bis-phenyl carbonate etc.

[0043] As another example, you can list compound which is displayed with the following General Formula (II).

[0044]

[Chemical Formula 9]

[0045] A in Formula displays optionally substituted heterocyclic ring, B_1 , B_2 and the B_3 display atom which is chosen from midst of the hydrogen atom and chlorine atom and bromine atom. However, at least one of B_1 , B_2 and B_3 is chlorine atom or bromine atom.

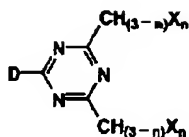
[0046] As embodiment, , , -tribromo quinaldine, , -di bromo quinaldine and 2- , , -tribromo methyl-4-methyl quinaldine, there is a compound which is stated in , -di chloromethyl quinoline or other U. S. Patent No. 3,902,903 specification.

[0047] Furthermore, you can list compound which is displayed with the following general formula (III).

【0048】

【化10】

一般式(III)



【0049】式中Dはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～5のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基を表し、Xはハロゲン原子を表し、nは1～3の整数を表す。

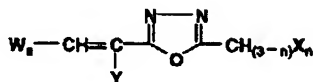
【0050】具体例には2,4-ビス(トリブロムメチル)-6-メチルトリアジン、2,4,6-トリス(ジブロムメチル)トリアジン、2,4,6-トリス(トリブロムメチル)トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロルメチル)トリアジン、2,4-ビス(トリクロルメチル)-6-メチルトリアジン、2,4-ビス(トリクロルメチル)-6-フェニルトリアジンなどがある。

【0051】又、次の一般式(IV)で表される化合物も好ましい。

【0052】

【化11】

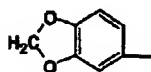
一般式(IV)



【0053】式中、W_aは置換された若しくは未置換のフェニル基又は未置換のナフチルを表し、フェニル基はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～3のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基を置換基として持つ。またフェニル基は2つのアルコキシ基が環を作ったような構造である

【0054】

【化12】



【0055】の形をとってもよい。置換基の数はハロゲ

[0048]

[Chemical Formula 10]

[0049] D in Formula displays optionally substitutable carbon number 1 to 5 alkyl group or carbon number 6 to 10 aryl group with halogen atom, the X displays halogen atom, n displays integer of the 1 to 3.

[0050] There is a for a concrete example 2,4-bis(tri bromo methyl)-6-methyl triazine, a 2,4,6-tris(dibromo methyl) triazine, a 2,4,6-tris(tri bromo methyl) triazine, a 2,4,6-tris(trichloromethyl) triazine, a 2,4-bis(trichloromethyl)-6-methyl triazine and a 2,4-bis(trichloromethyl)-6-phenyl triazine etc.

[0051] Also compound which is displayed with also, following General Formula (IV) is desirable.

[0052]

[Chemical Formula 11]

[0053] In Formula, W_a was substituted or to display phenyl group of the unsubstituted or naphthyl of unsubstituted, phenyl group has halogen atom, nitro group, the cyano group, carbon number 1 to 3 alkyl group or carbon number 1 to 4 alkoxy group as substituent. In addition phenyl group, being a kind of structure where 2 alkoxy group made ring it is

[0054]

[Chemical Formula 12]

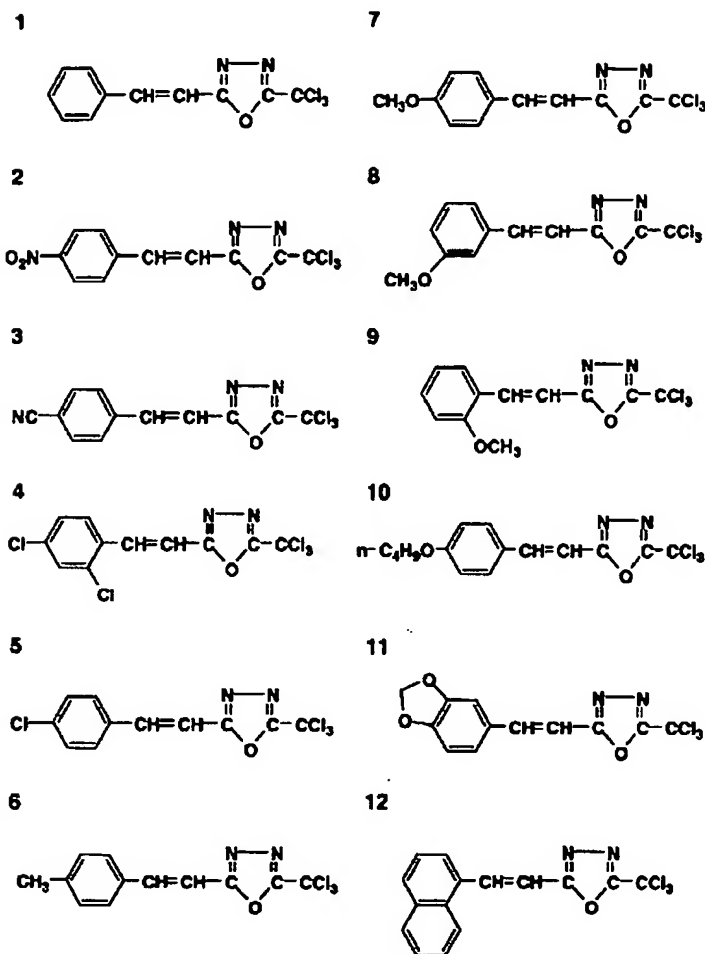
[0055] It is possible to take shape. number of substituents in ca

ン原子の場合は1つ又は2つであるがその他の場合は1つである。Yは水素原子、炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基を表す。Xはハロゲン原子を表し、nは1～3の整数を表す。

【0056】具体例としては次のような特開昭55-24113号公報に記載された化合物がある。

【0057】

【化13】



【0058】

se of halogen atom is one or two, but in case of other things it is a one. Y displays hydrogen atom and carbon number 1 to 3 alkyl group or phenyl group. X displays halogen atom, n displays integer of the 1 to 3.

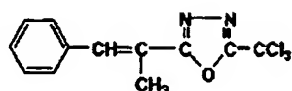
[0056] There is a compound which is stated in next kind of Japan Unexamined Patent Publication Showa 55-24113 disclosure as the embodiment.

[0057]

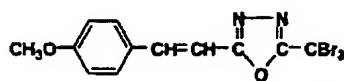
[Chemical Formula 13]

[0058]

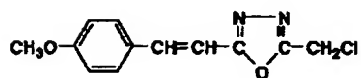
13



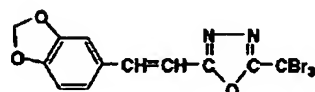
17



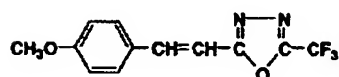
14



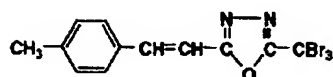
18



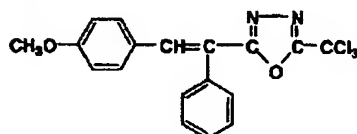
15



19



16



【0059】これらの感光性含ハロゲン化合物の使用量は、これらの感光性含ハロゲン化合物が吸収する光をあてたときに発生するハロゲンラジカル又は該ラジカルによって生成するハロゲン化水素酸が染料を脱色させるに十分な量であることが必要である。

【0060】これらの感光性含ハロゲン化合物と共に用いられる染料としては前記感光性含ハロゲン化合物の光分解によって生じるハロゲンラジカル又は該ラジカルにより生成するハロゲン化水素酸により漂白を受けるものであればいかなるものでも良いが、好ましい染料としてはメロシアン染料が挙げられる。含ハロゲン化合物の量は、一般的には共に用いられる染料との組合わせで変わるが、これについては種々の比について塗布を行いその適性量を決めるのが好ましい。メロシアン染料の場合、概略メロシアン染料1モル当たり感光性含ハロゲン化合物が0.1モル～100モル、好ましくは1モル～10モルが適当である。

[0059] When allowing to shine light which these photosensitive halogen containing compound absorb, hydrohalic acid which is formed with halogen radical or said radical which occurs dye the decoloration does usage of these photosensitive halogen containing compound, being a sufficient amount is necessary.

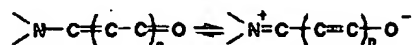
[0060] With these photosensitive halogen containing compound if it is something which receives bleaching with the hydrohalic acid which is formed with halogen radical or said radical which it occurs as the dye which is used due to photodecomposition of aforementioned photosensitive halogen containing compound, it is good any ones you can list merocyanine dye, but as desirable dye. As for quantity of halogen containing compound, it changes with combination with the dye which is together used generally, but it applies and concerning various ratio concerning this it is desirable to decide that suitability quantity. In case of merocyanine dye, outline merocyanine dye per mole photosensitive halogen containing compound 0.1 mole to 100 mole and preferably 1 mole to 10 mole is suitable.

【0061】これらと共に好ましく用いられるメロシアニン染料は以下に挙げられる。

【0062】メロシアニン染料は、塩基性核と酸性核を有し、

【0063】

【化15】



(n)は正の整数

【0064】で示される共鳴構造をとりうる染料であって、熱現像性感光層の感光波長域に吸収域を有する色素である。

【0065】本発明に用いるに好ましいメロシアニン色素は塩基性核としてチアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ビリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、テトラゾール核あるいはイミダゾール核を有し、酸性核としてチオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリジンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリンオン核、マロンニトリル核あるいはピラゾロン核を有するものである。これらのメロシアニン色素は公知であって、例えば Mees and James 著 "The Theory of the Photographic Process" 3rd Ed. (1967) PP218~227、又は F. M. Hamer 著 "The Cyanine Dyes and Related Compounds" (1964) などの記載を参考にして適宜使用するメロシアニン色素を選択することができる。

【0066】本発明においてメロシアニン色素の使用量は、クロスオーバー光遮断層の透過光学濃度が少なくとも0.1以上、特に0.3以上とするに十分な量であることが好ましい。

【0067】本発明に使用するに特に適したメロシアニン色素の具体例を以下に挙げる。

【0068】

[0061] With these merocyanine dye which is used desirably is listed below.

[0062] As for merocyanine dye, basic nucleus and acidic nucleus possessing,

[0063]

[Chemical Formula 15]

[0064] So being a dye which can take resonance structure which is shown, it is a dye which possesses absorbing region in photosensitive wavelength limits of thermal developing characteristics photosensitive layer.

[0065] Uses for this invention desirable merocyanine dye as basic nucleus to possess thiazoline nucleus, oxazoline nucleus, pyrroline nucleus, pyridine nucleus, oxazole nucleus, thiazole nucleus, the selenazole nucleus, tetrazole nucleus or imidazole nucleus, thiohydantoin nucleus, rhodanine nucleus, oxazolidine dion nucleus and the thia 9 dion nucleus, it is something which possesses barbituric acid nucleus, thiazoline on nucleus, the malonitrile nucleus or pyrazolone nucleus as acidic nucleus. These merocyanine dye being a public knowledge, can select merocyanine dye which you use appropriately for example Mees and James work "The Theory of the Photographic Process" 3rd Ed. (1967) PP218 to 227, with or F.M.Hamer work "The Cyanine dyes and Related compounds" (1964) or other statement as reference.

[0066] Regarding to this invention, as for amount used of merocyanine dye, transmission optical density of crossover light shielding layer does 0.1 or more and especially 0.3 or greater at least being satisfactory amount is desirable.

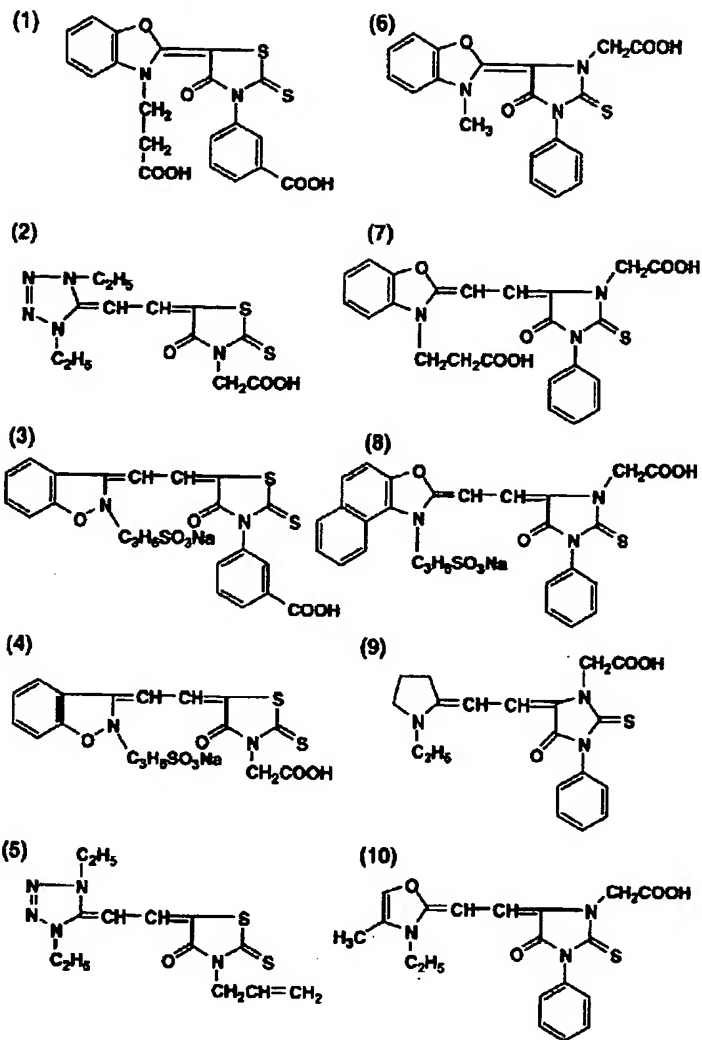
[0067] Uses for this invention embodiment of merocyanine dye which especially is suited is listed below.

[0068]

【化 16】

[Chemical Formula 16]

メロシアン色素



【0069】

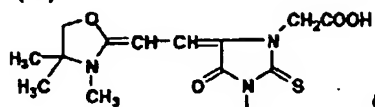
[0069]

【化 17】

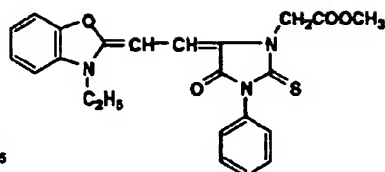
[Chemical Formula 17]

メロシアニン色素

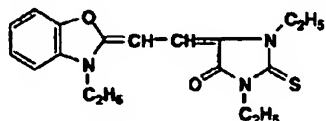
(11)



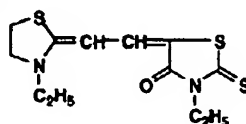
(15)



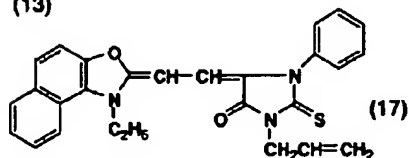
(12)



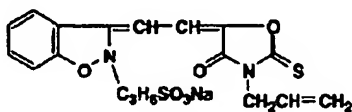
(16)



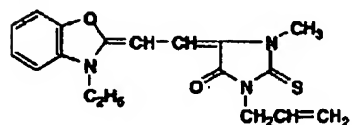
(13)



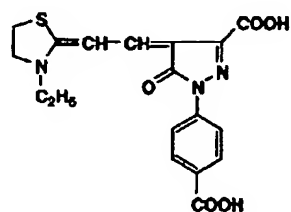
(17)



(14)



(18)



【0070】

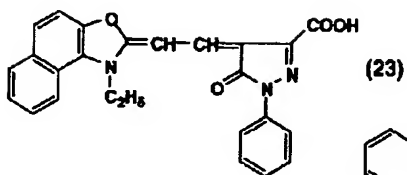
[0070]

【化 18】

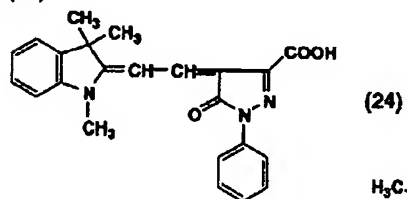
[Chemical Formula 18]

メロシアン色素

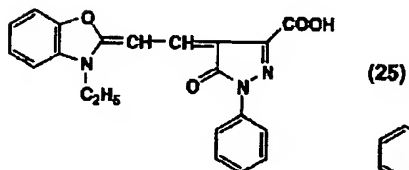
(19)



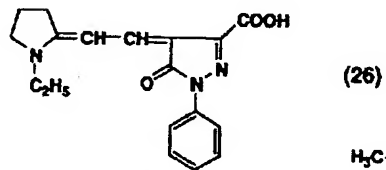
(20)



(21)



(22)



【0071】

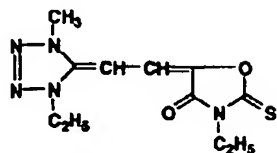
[0071]

【化 19】

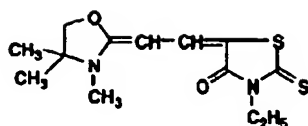
[Chemical Formula 19]

メロシアニン色素

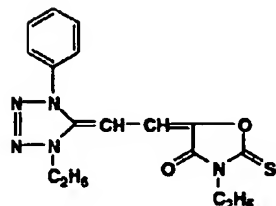
(27)



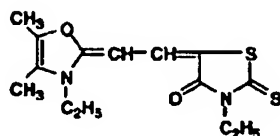
(31)



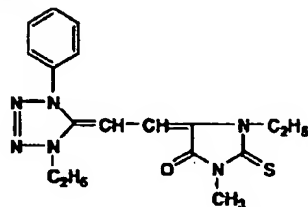
(28)



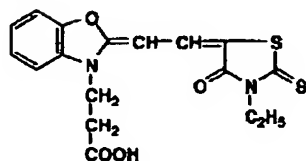
(32)



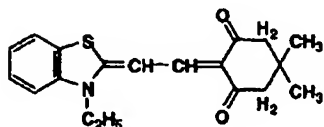
(29)



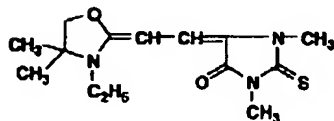
(33)



(30)



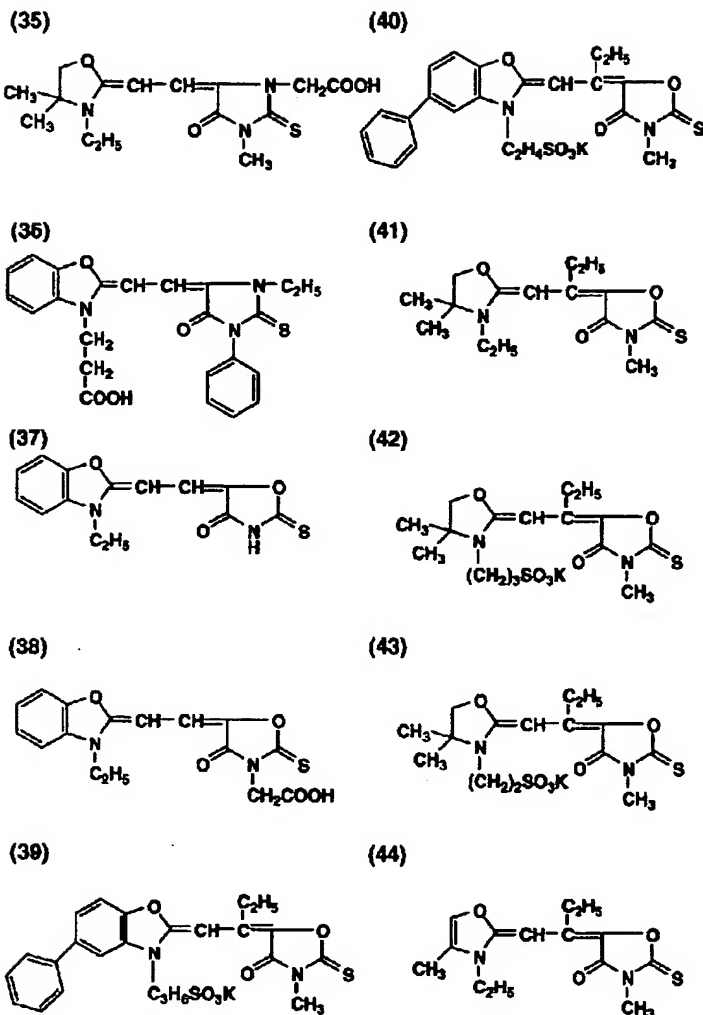
(34)



【0072】

[0072]

メロシアン色素



【0073】又、本発明において好ましく用いられる熱漂白性染料としては、加熱時にベンゾピナコールから形成されるケチル基によって同一の画像要素中に存在する還元性染料を還元し、それによって染料を容易に漂白される染料である。したがって、本発明に好ましく用いられる熱により漂白されるクロスオーバー光遮断層の構成はバインダー、100℃以上の温度に加熱する際にケチル基を生成するベンゾピナコールおよび還元性染料または還元性染料プリカーサーからなる中性または酸性熱漂白性層を被覆した支持体から構成されている。溶液中において通常不安定であるベンゾピナコールを中性または酸性層中のバインダーに配合し、長期間安定状態にすることができる。本明細書に記載されたベンゾピナコール含有要素のいくつかはケチル基生成に若干高い温度もし

[0073] Regarding to also, this invention, exists in same image element it is formed when heating from benzo pinacol as thermal bleaching property dye which is used desirably, with jp8 jp11 basis it reduces reductivity dye which, dye easily it is adye which bleaching is done with that. Therefore, constitution of crossover light shielding layer which bleaching is done when heating to temperature of binder and 100 °C or higher, is formed from the support which covered neutral or acidity thermal bleaching property layer which consists of benzo pinacol and reductivity dye or reductivity dye precursor which form jp8 jp11 basis by heat which is desirably used for this invention. It combines benzo pinacol which usually is a unstable in in solution to the binder in neutral or acidity layer, can make long term stability state. Several of benzo pinacol content

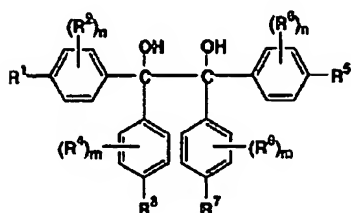
くはより長い時間を要するが、本発明の好ましい要素は 120°C以上の温度で10秒以上の加熱が必要とされる。熱発生ケチル基は実質的に不可逆の反応で前述の染料と反応して所望程度の脱色永続性を与える。

【0074】多くの種類のベンゾピナコールが本発明に使用できる。有用なベンゾピナコールはケチル基を生成し、これは100°C以上の加熱における解離反応によるものと考えられる。

【0075】好ましいベンゾピナコール類としては、

【0076】

【化21】



【0077】式中、R1およびR5は独立に、フッ素、臭素および塩素のようなハロゲン原子；クロロメチルのようなハロゲン置換アルキルを含む炭素数1ないし10のアルキル；メトキシおよびエトキシのような炭素数1ないし10のアルコキシ；炭素数6ないし12のフェノキシ；および水酸基からなる群より選択され、R3およびR7は水素および上記R1およびR5について定義された全ての基から独立に選択され、R2、R4、R6およびR8は独立に、フッ素、臭素および塩素、好ましくはフッ素であるハロゲン原子；およびトリフロロメチルから選択され、かつ各フェニル基の両オルト基は両置換基がフッ素である場合のみ置換可能であり、nは独立に1ないし4の整数であり、mは独立に0ないし4の整数である。これらの置換ベンゾピナコールは一般に若干低い活性化温度しか要求されないが、同時に、画像要素内においては長期間安定性を保つ。

【0078】異なるベンゾピナコールの組合わせも前記ベンゾピナコール染料層に有用である。

【0079】極めて好ましいベンゾピナコールは、処理の容易さおよび長寿命といった他の利点は保持しつつ、他のピナコールから作られるケチル基よりもより反応性に富むケチル基を作るものである。これらの好ましいベンゾピナコールは式

element which is stated in this specification the somewhat high temperature or requires a longer time in jp8 jp11 basic formation, but element where this invention is desirable heating the 10 second or more is needed with temperature of 120 °C or higher. Calorification, jp8 jp11 basis reacting with aforementioned dyesubstantially with reaction of irreversible, gives decoloration permanence of the desire extent.

[0074] You can use for this invention benzo pinacol of many types. useful benzo pinacol forms jp8 jp11 basis, as for this is thought thing due to the dissociation reaction in heating 100 °C or higher.

[0075] As desirable benzo pinacol,

[0076]

[Chemical Formula 21]

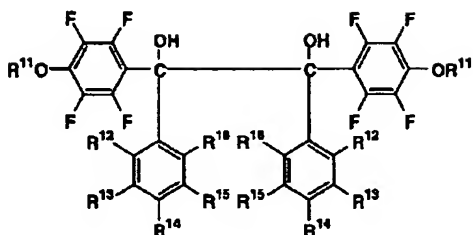
[0077] In Formula, R1 and R5 is in independence, like fluorine, bromine and chlorine halogen atom; Includes halogen substituted alkyl like chloromethyl alkyl of carbon number 1 or 10 which; Like methoxy and ethoxy alkoxy of carbon number 1 or 10; phenoxy of carbon number 6 or 12; And it is selected from group which consists of hydroxy group, the R3 and R7 from all groups which is defined concerning the hydrogen and above-mentioned R1 and R5 are selected by independence, the R2, R4, R6 and R8 in independence, are the fluorine, bromine and chlorine and preferably fluorine halogen atom; And it is selected from trifluoromethyl, at same time both ortho basis of each phenyl group when both substituent are fluorine only, is substitutable talent, then is integer of 1 to 4 in independence, m is the integer of 0 or 4 in independence. These substituted benzo pinacol are required generally only somewhat low activation temperature. Simultaneously, long term stability characteristic is maintained in inside the image element.

[0078] Also combination of benzo pinacol which differs is useful in the aforementioned benzo pinacol dye layer.

[0079] Quite as for desirable benzo pinacol, as for other benefit such as the ease and long life of treatment while keeping, from it is rich to the reactivity it is something which makes jp8 jp11 basis it is made from the other pinacol in comparison with jp8 jp11 basis. As for benzo pinacol where these are desirable

【0080】

【化22】



【0081】で表される。

【0082】式中、 R^{11} は水素；炭素数1ないし16のアルキル、例えば、メチル、エチルおよびプロピルのようなアルキル（シクロアルキルを含む）；またはメトキシフェニル、メチルフェニル等のような置換アリールを含有するアリールであり、 R^{12} および R^{16} は独立に水素；ハロゲン；およびトリフロロメチルからなる群から選択され、 R^{13} および R^{15} は水素；ハロゲン；および置換アルキルを含む炭素数1～16のアルキル例えばメチル、エチルおよびプロピルのようなアルキルからなる群から選択され、または R^{14} と一緒にテトラメチレン基を示す。

【0083】 R^{14} は水素；ハロゲン；シクロアルキルおよび置換アルキルを含有する炭素数1ないし16のアルキル、例えば、メチル、エチルおよびプロピルのようなアルキル；およびメトキシフェノキシまたはメチルフェノキシのような置換アルコキシおよび置換フェノキシを含むフェノキシおよび炭素数1ないし16のアルコキシからなる群から選択され、 R^{12} および R^{16} が結合するフェニル基の両オルト位が置換されている場合、置換基がフッ素であることを条件とする。

【0084】還元の際に電磁線吸収特性の変化を防止することが知られており、かつ記載されたケテル基と反応し得るような染料も使用できる。クロスオーバー光遮断層としては、例えば熱漂白性層が画像形成組成物が感応する分光域で実質上均一な吸収を持つことが好ましい。クロスオーバー光遮断層は約90%以上の層が着色されたものから無色に変化するか、または実質上濃度なしにまで還元されなければならない。

【0085】還元時に漂白されまたは変色する多種の染料が知られている。このタイプの染料は、公知のハロゲン化銀写真感光材料に長い間使用されてきた。例えば、

system

[0080]

[Chemical Formula 22]

[0081] So it is displayed.

[0082] In Formula, as for R^{11} hydrogen; alkyl of carbon number 1 or 16, like for example methyl and ethyl and propyl thealkyl (cycloalkyl is included.) ; Or it is a aryl which contains methoxyphenyl and methylphenyl or other substituted aryl, R^{12} andthe R^{16} in independence hydrogen; halogen; and are selected fromthe group which consists of trifluoromethyl, R^{13} and R^{15} thehydrogen; halogen; and are selected fromgroup which consists ofthe alkyl like carbon number 1 to 16 alkyl for example methyl and ethyl and propyl which include substituted alkyl or the R^{14} and become simultaneous and show tetramethylene group.

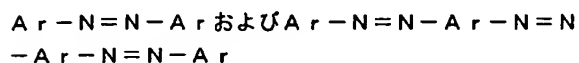
[0083] As for R^{14} hydrogen; halogen; alkyl of carbon number 1 or 16 which contains cycloalkyl and thesubstituted alkyl, like for example methyl and ethyl and propyl is alkyl; And substitution alkoxy and include substitution phenoxy thephenoxy and it is selected fromgroup where consist carbon number 1 or the16 like methoxy phenoxy or methyl phenoxy of alkoxy when both ortho position of thephenyl group which R^{12} and R^{16} connect are substituted, itdesignates that substituent is fluorine as condition.

[0084] It is known, at same time is stated that change of electro magnetic lineabsorption characteristic is prevented case of reduction, you can use every kind of dye which can react with jp8 jp11 basis. As crossover light shielding layer, for example thermal bleaching property layer it is desirable to have theuniform absorption with respect to substance in spectrum limits to which image formation compositionresponds. crossover light shielding layer from those where layer of approximately 90 % or higher colors mustchange in colorless, or must be reduced to density none with respect tosubstance.

[0085] When reducing bleaching it is done and or many dye which changescolor is known. dye of this type was used period for silver halide photographic photosensitive material of public

シアニン染料、ジフェニルメチン染料、ホルマザン染料、アミノトリアリールメチンおよびチオシアニン染料がある。染料は、加熱時にベンゾピナコールから形成されるケチル基と反応して十分に還元されることが必要である。

【0086】本発明においてはいくつかの群の還元性染料および還元性染料プリカーサーが有用であるが、好ましい種類の還元性染料はアゾ染料である。何故ならば、それらは前記ケチル基に対して極めて反応性でありかつ反応は不可逆であるからである。1つまたは複数のアゾ基を有し、かつ



(式中、Arはアゾ染料の技術分野において周知のどのような置換基をも含有することができる芳香族基を表す)で表される、どのようなアゾ染料も有用である。これら置換基としては、アルキル；アリール；シアノ；ハロゲン；トリフロロメチルのようなハロゲン置換アルキルおよびハロゲン置換アリール；エチルスルホニルおよびメチルスルホニルのようなアルキルまたはアリールスルホニル；メトキシおよびエトキシのようなアルコキシ；ニトロ；ジエチルアミノおよびジメチルアミンのような置換アミノ等がある。この種類に属する染料としては、アミノ、ピラゾロン、ヒドロキシ、アルコキシおよびその他の置換基を有するようなモノアゾおよびジアゾ染料のようなアゾ染料およびスチルベンおよびトリフェニルメタン結合を有するジアゾ染料がある。

【0087】本発明の要素のベンゾピナコール染料層は中性または酸性でなければならない。中性層または所望程度の酸性を与えるためには、酸、典型的には有機酸、無機酸またはルイス酸を被覆前に被覆用組成物に添加することができる。有用な酸としてはスルホン酸、酢酸、塩酸、塩化アルミニウム等がある。いくつかの具体例において、バインダー自体が層に必要な酸性を与えるからこのような酸を使用しなくても良い。

【0088】本発明のベンゾピナコール染料を形成する種々の成分の種類および比率は用途により極めて広範囲に変わることができる。クロスオーバー光遮断層については、染料は約0.3ないし0.8の光学的濃度を与えるのに十分な量で存在し、かつベンゾピナコールが少なくとも化学量論量以上で存在することが好ましい。例えば、アゾ染料を用いる場合、化学量論量は1モルのアゾ染料に対してベンゾピナコール2モルである。典型的には、過剰のベンゾピナコールにより、実施においてアゾ染料の完全な還元が確実になる。アゾ染料に対するベンゾピナコールの比率の上限は経済的な観点から決定され、80:1とすることができる。好ましい比率は約1:

knowledge it is long. There is a for example cyanine dye, a biphenyl methine dye, a formazan dye, a amino triaryl methine and a thio cyanine dye. As for dye, it is formed when heating from benzo pinacol reacting with jp8 jp11 basis, it is necessary to be reduced to fully.

[0086] Regarding to this invention, several reductivity dye and reductivity dye precursor of group are useful, but reductivity dye of desirable types is azo dye. If why is, those to be quite reactivity description above vis-a-vis jp8 jp11 basis, at same time because reaction is irreversible. To possess azo group of one or a plurality, at same time system



It is displayed with (In Formula, Ar displays aromatic group which can contain the widely known every kind of substituent in technological field of azo dye.), every kind of azo dye is useful. As these substituent, alkyl; aryl; cyano; halogen; halogen substituted alkyl and halogen substituted aryl like trifluoromethyl; alkyl or aryl sulfonyl like ethyl sulfonyl and methyl sulfonyl; the alkoxy like methoxy and ethoxy; nitro; there is a diethyl amino and a substituted amino etc like dimethyl amine. There is a diazo dye which possesses azo dye and stilbene and triphenylmethane connection like mono azo and kind of diazo dye which possess the amino, pyrazolone, hydroxy, alkoxy and other substituent as the dye which belongs to this types.

[0087] Benzo pinacol dye layer of element of this invention must be neutral or acidity. In order to give neutral layer or acidity of desire extent, in the acid and typical organic acid, inorganic acid or Lewis acid can be added to the coating composition before covering. There is a sulfonic acid, a acetic acid, a hydrochloric acid and a aluminum chloride etc as useful acid. In several embodiment, because acidity where binder itself is necessary for layer is given not using this kind of acid, it is good.

[0088] To change to quite broad range depending upon application it is possible the types and ratio of various component which forms benzo pinacol dye of the this invention. Concerning crossover light shielding layer, dye although approximately 0.3 or the optical concentration of 0.8 is given, exists with sufficient amount, at same time the benzo pinacol is chemically stoichiometric amount or greater at least and it is desirable to exist. When for example azo dye is used, chemically stoichiometric amount is benzo pinacol 2 mole vis-a-vis azo dye of the 1 mole. In typical, complete reduction of azo dye becomes secure with the benzo pinacol of excess, at time of executing upper limit of ratio of benzo pinacol for

1ないし4:1であり、完全な還元を行うための最適比率は約2.4:1である。

【0089】本発明の要素の熱漂白性層およびその他の層は、ドクターブレード被覆、ホッパー被覆、浸漬、噴霧等のような写真の技術分野において公知の種々の方法のいずれを用いても塗布を行うことができる。

【0090】本発明において、ハロゲン化銀粒子は光センサーとして機能するものであり、熱現像系においては画像形成後の白濁を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために平均粒子サイズが小さい方が好ましく、平均粒子サイズが0.1 μm 以下、より好ましくは0.01 μm ~0.1 μm 、特に0.02 μm ~0.08 μm が好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。又、正常晶でない場合、例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。またハロゲン化銀は単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる単分散度が40%以下をいう。更に好ましくは30%以下であり、特に好ましくは0.1%以上20%以下となる粒子である。

【0091】単分散度 = (粒径の標準偏差) / (粒径の平均値) $\times 100$

ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数[100]面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。ミラー指数[100]面の比率は感光色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985)により求めることができる。

【0092】また、もう一つの好ましいハロゲン化銀の形状は、平板粒子である。ここでいう平板粒子とは、投影面積の平方根を粒径 $r \mu\text{m}$ として垂直方向の厚みを $h \mu\text{m}$ とした場合のアスペクト比 $= r/h$ が3以上のものをいう。その中でも好ましくはアスペクト比が3以上50以下である。また粒径は0.1 μm 以下であることが好ましく、さらに、0.01 μm ~0.08 μm が好ましい。これらは米国特許5,264,337号、同5,314,798号、同5,320,958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。

azo dye is decided from the economic viewpoint, can make 80:1. Desirable ratio is approximately 1:1 to 4:1, optimum ratio in order to reduce complete is approximately 2.4:1.

[0089] As for thermal bleaching property layer and other layers of element of this invention, it is possible in technological field of doctor blade coating, hopper coating, dipping and geyser duty or other photograph to apply of which of various methods of public knowledge making use.

[0090] Regarding to this invention, silver halide particle is something which functions as the photosensor, in order to hold down clouding after image formation low regarding thermal developing system, one where average particle size is small in order to obtain the and satisfactory image quality is desirable, average particle size 0.1 μm or less, the more preferably 0.01 μm to 0.1 μm and especially 0.02 μm to 0.08 μm is desirable. particle size referred to here, when silver halide particle is so-called regular crystal of cube or octahedron, is length of corner of silver halide particle. When it is not a also, regular crystal, in case of particle of for example spherical shape, rod shape or flat plate, when thinking volume of silver halide particle and of identical sphere, it is diameter. In addition as for silver halide it is desirable to be a monodisperse. monodisperse referred to here, degree of monodisperse which is sought with below-mentioned formula is 40% or lower. Furthermore it is a preferably 30% or lower, it is a particle which becomes particularly preferably 0.1% or higher 20% or lower.

[0091] Degree of monodisperse (standard deviation of particle diameter) / (mean value of particle diameter) $\times 100$

Concerning geometry of silver halide particle, there is not especially restriction. It is desirable for ratio which mirror exponent [100] surface occupies to be high this ratio 50% or higher, furthermore being a 70% or higher and a especially 80% or higher is desirable. As for ratio of mirror exponent [100] surface it is possible to seek with T. Tani, Journal of Imaging Science (8750-9237, PSENAC), 29, 165 (1985) which utilizes adsorption dependency of [111] surface and [100] surface in adsorbing of photosensitive dye.

[0092] In addition, shape of silver halide where another is desirable is the flat plate particle. flat plate particle referred to here, aspect ratio $= r/h$ when thickness of perpendicular direction is designated as $h \mu\text{m}$ with square root of projected surface area as particle diameter $r \mu\text{m}$ means the thing of 3 or greater. Even among those preferably aspect ratio is 3 or greater 50 or below. In addition as for particle diameter it is desirable to be a 0.1 μm or less, furthermore, 0.01 μm to 0.08 μm is desirable. These can be stated in U.S. Patent 5,264,337 number, same 5,314,798 number and the same 5,320,958 number etc can

。本発明においてこれらの平板状粒子を用いた場合、さらに画像の鮮鋭性も向上する。ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。しかし、本発明に用いる感光性ハロゲン化銀は0.5 mol%以上の沃素を含有する沃臭化銀粒子からなることが好ましく、更に好ましくは0.7 mol%以上5 mol%以下である。この範囲より沃度含有率が低いと必要な感度を得ることが難しく、沃度含有率が高いと現像性が劣化し、階調性が軟調になり好ましくない。

【0093】本発明に用いられる写真乳剤は、P. Glafkides著 *Chimie et Physique Photographique* (Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin著 *Photographic Emulsion Chemistry* (The Focal Press刊、1966年)、V. L. Zelikman et al著 *Making and Coating Photographic Emulsion* (The Focal Press刊、1964年)等に記載された方法を用いて調製することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる方法としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等のいずれを用いてもよい。このハロゲン化銀はいかなる方法で画像形成層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀は還元可能な銀源に近接するように配置する。又、ハロゲン化銀は有機酸銀とハロゲンイオンとの反応による有機酸銀中の銀の一部又は全部をハロゲン化銀に変換することによって調製してもよいし、ハロゲン化銀を予め調製しておき、これを有機銀塩を調製するための溶液に添加してもよく、又はこれらの方法の組み合わせも可能であるが、後者が好ましい。一般にハロゲン化銀は有機銀塩に対して0.75～30重量%の量で含有することが好ましい。

【0094】本発明に用いられるハロゲン化銀には、照度不軌改良や改良調整のために、元素周期律表の6族から10族に属する遷移金属のイオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Ptが好ましく、これらの金属イオンは金属塩をそのままハロゲン化銀に導入してもよいが、金属錯体又は錯体イオンの形でハロゲン化銀に導入できる。これらの、遷移金属錯体及び金属錯体イオンとしては、下記一般式で表される6配位錯体イオンが好ましい。

【0095】一般式 $[ML_6]^m$

acquire platelet particle of objective easily. Regarding to this invention, when it uses these platelet particle, furthermore also the sharpness of image improves. As halogen composition there is not especially restriction, is possible to be whichever of silver chloride, silver chlorobromide, silver chloriodobromide, silver bromide, silver iodobromide and the silver iodide. But, as for photosensitive silver halide which is used for this invention it is desirable to consist of silver iodobromide particle which contains iodine of 0.5 mol% or greater furthermore it is a preferably 0.7 mol% or greater 5 mol% or less. When iodine content is lower than this range, when it is difficult to obtain necessary sensitivity, average iodine content is high, developing behavior deteriorates, the gradation becomes soft pitch and is not desirable.

[0093] It can manufacture photographic emulsion which is used for this invention, P. Glafkides work *Chimie et Physique Photographique* (Paul Montel corporation publication, 1967 year), G.F. Duffin work *Photographic Emulsion Chemistry* (The Focal Press publication, 1966), making use of method which is stated in V.L. Zelikman et al work *Making and Coating Photographic Emulsions* (The Focal Press publication, 1964) etc. Namely, acidic method and neutral method, it is good ammonia method or other whichever, one side mixing method and simultaneous mixing method, making use of those combination or other which in addition the soluble silver salt and soluble halogen salt as method which reacts, it is good. This silver halide may be added by image-forming layer with whatever method, this time the silver halide in order proximity to do in reducible silver source, arranges. It is possible to manufacture also, silver halide by converting one part or all of the silver in organic acid silver salt due to reaction with organic acid silver salt and halogen ion to the silver halide and, silver halide is manufactured beforehand, this it is be possible to add to solution in order to manufacture organic silver salt, the or combination of these method possible, but the latter is undesirable. Generally as for silver halide, it is desirable to contain at quantity of 0.75 to 30 wt% vis-a-vis organic silver salt.

[0094] For illumination lawlessness improvement and improvement adjustment, it is desirable in silver halide which is used for this invention to contain the ion of transition metal which from Group 6 of element Periodic Table belongs to the Group 10. As above-mentioned metal, W, Fe, Co, the Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Re, the Os, Ir and Pt are desirable, these metal ion may introduce metal salt to silver halide that way, but it can introduce into the silver halide in form of metal complex or complex ion. As these, transition metal complex and metal complex ion, hexadentate complex ion which is displayed with the below-mentioned General Formula is desirable.

[0095] General Formula $(ML_6)^m$

式中、Mは元素周期表の6～10族の元素から選ばれる遷移金属、Lは架橋配位子、mは0、-、2-、3-又は4-を表す。Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲン化合物（弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物）、シアン化物、シアナート、チオシアナート、セレンシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つ又は二つを占めることが好ましい。Lは同一でもよく、また異なってもよい。

【0096】Mとして特に好ましい具体例は、ロジウム（Rh）、ルテニウム（Ru）、レニウム（Re）、イリジウム（Ir）及びオスミウム（Os）である。

【0097】以下に遷移金属錯体イオンの具体例を示す。

【0098】

- 1: $[\text{RhCl}_6]^{3-}$
- 2: $[\text{RuCl}_6]^{3-}$
- 3: $[\text{ReCl}_6]^{3-}$
- 4: $[\text{RuBr}_6]^{3-}$
- 5: $[\text{OsCl}_6]^{3-}$
- 6: $[\text{IrCl}_6]^{4-}$
- 7: $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 8: $[\text{RuBr}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$
- 9: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]^-$
- 10: $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$
- 11: $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 12: $[\text{Re}(\text{NO})\text{CN}_5]^{2-}$
- 13: $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}(\text{CN})_4]^{2-}$
- 14: $[\text{Rh}(\text{NO})_2\text{Cl}_4]^-$
- 15: $[\text{Rh}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]^-$
- 16: $[\text{Ru}(\text{NO})\text{CN}_5]^{2-}$
- 17: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- 18: $[\text{Rh}(\text{NS})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 19: $[\text{Os}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 20: $[\text{Cr}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 21: $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$
- 22: $[\text{Os}(\text{NS})\text{Cl}_4(\text{TeCN})]^{2-}$
- 23: $[\text{Ru}(\text{NS})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 24: $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_4(\text{SeCN})]^{2-}$
- 25: $[\text{Os}(\text{NS})\text{Cl}(\text{SCN})_4]^{2-}$
- 26: $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 27: $[\text{Ir}(\text{NS})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 28: $[\text{IrCl}_6]^{2-}$

これらの金属錯体又は錯体イオンは一種類でもよいし、同種の金属及び異種の金属を二種以上併用してもよい。

In Formula, as for M as for transition metal and L which are chosen from element of 6 to Group 10 of element Periodic Table as for crosslinking ligand and m 0, - and 2-, 3- or 4- are displayed. halide compound (fluoride, chloride, bromide and iodide), each ligand of cyanide, cyanate, thiocyanate, the seleno cyanate, telluro cyanate, azido and aquo, you can list nitrosyl and the thionitrosyl etc as embodiment of ligand which is displayed with the L, it is a preferably aquo, a nitrosyl and a thionitrosyl etc. When aquo ligand exists, it is desirable to occupy one or the two of ligand. L may be same, in addition to differ is possible.

[0096] Especially desirable embodiment, is rhodium (Rh), ruthenium (Ru), rhenium (Re), the iridium (Ir) and osmium (Os) as M.

[0097] Embodiment of transition metal complex ion is shown below.

[0098]

- 1: $[\text{RhCl}_6]^{3-}$
- 2: $[\text{RuCl}_6]^{3-}$
- 3: $[\text{ReCl}_6]^{3-}$
- 4: $[\text{RuBr}_6]^{3-}$
- 5: $[\text{OsCl}_6]^{3-}$
- 6: $[\text{IrCl}_6]^{4-}$
- 7: $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 8: $(\text{RuBr}_4(\text{H}_2\text{O}))^{2-}$
- 9: $(\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4)^-$
- 10: $(\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O}))^{2-}$
- 11: $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 12: $[\text{Re}(\text{NO})\text{CN}_5]^{2-}$
- 13: $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}(\text{CN})_4]^{2-}$
- 14: $(\text{Rh}(\text{NO})_2\text{Cl}_4)^-$
- 15: $(\text{Rh}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4)^-$
- 16: $[\text{Ru}(\text{NO})\text{CN}_5]^{2-}$
- 17: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- 18: $[\text{Rh}(\text{NS})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 19: $[\text{Os}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 20: $[\text{Cr}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 21: $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$
- 22: $(\text{Os}(\text{NS})\text{Cl}_4(\text{TeCN}))^{2-}$
- 23: $[\text{Ru}(\text{NS})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 24: $(\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_4(\text{SeCN}))^{2-}$
- 25: $(\text{Os}(\text{NS})\text{Cl}(\text{SCN})_4)^{2-}$
- 26: $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 27: $[\text{Ir}(\text{NS})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 28: $[\text{IrCl}_6]^{2-}$

These metal complex or complex ion it is good even with one kind and, metal of same kind and metal of different kind 2 kinds or more it is possible to jointly use.

【0099】これらの金属のイオン、金属錯体及び錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-9} ~ 1×10^{-2} モルが適当であり、好ましくは 1×10^{-8} ~ 1×10^{-4} モルである。これらの金属のイオン又は錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。添加に際しては、数回に亘って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76534号、同6-110146号、同5-273683号等に記載されている様に粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。

【0100】これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドーブしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成時途中もしくは終了時又は化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0101】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが、本発明においては脱塩しなくてもよい。

[0099] Ion of these metal, as content of metal complex and complex ion, theper mole of silver halide 1×10^{-9} to 1×10^{-2} mole is suitable generally, is preferably 1×10^{-8} to 1×10^{-4} mole. Offers ion or complex ion of these metal as for compound which, It adds at time of silver halide grain forming, Being installed in silver halide particle desirable, Manufacturing silver halide particle, in other words it is possible to add with whichever step of front and back of nucleus formation, growth, the physical ripening and chemical sensitization, but especially nucleus formation, it is desirable to add with step of growth and physical ripening, furthermore it is desirable, adds with step of most preferably nucleus formation to add with step of the nucleus formation and growth. At time of addition, extending into several times, dividing, to be possible to add, it is possible also in silver halide particle to contain in the uniform, and, as stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-29603 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-306236 number, same 3-167545 number, same 4-76534 number, same 6-110146 number and the same 5-273683 number etc, being able to give distribution inside the particle, it is possible also to contain.

[0100] Melting in water or suitable organic solvent (for example alcohols, ethers, glycols, ketones, esters and amides), it can add these metal compound, but the aqueous solution of powder of for example metal compound or aqueous solution which melts with the metal compound and NaCl and KCl together, method of adding to the water soluble silver salt solution in grain forming or in water solubility halide solution. Or when silver salt solution and halide solution are mixed simultaneously, of adding as the aqueous solution of 3rd manufacturing silver halide particle with method of 3 liquids simultaneous mixture method. Method of throwing aqueous solution of metal compound of necessary amount to the reactor in grain forming. Or at time of silver halide manufacturing beforehand adding another silver halide particle which ion or complex ion of metal dope is done, there is a method etc which it melts. Especially, method which adds aqueous solution of powder of metal compound or aqueous solution which melts with metal compound and NaCl and KCl together to water solubility halide solution is desirable. When adding to particle surface, at time immediately after or physical ripening the grain forming middle or when ending or time of chemical aging it is possible also to throw aqueous solution of metal compound of necessary amount to the reactor.

[0101] Photosensitive silver halide particle desalting is possible by, water wash of method which is informed with this industry such as noodle method and flocculation method, but regarding to the this invention, desalting doing, it is not necessary to do.

【0102】又、本発明においては感光性ハロゲン化銀が貴金属乃至カルコゲン化合物により化学増感されていることが好ましい。

【0103】本発明において、カルコゲン化合物による増感、ハロゲン化銀を別調製しておきこれに増感を通常のハロゲン化銀写真におけるように施した後、有機銀塩と混合し接触させる方法、有機銀塩の調製時にこれらのハロゲン化銀を混合する方法などがあり、どちらの方法も適用できる。又、有機銀塩調製後にこれらの一部をハロゲンソースを加えコンバージョンによりハロゲン化銀に変えた後、これを増感してもよいが、前者の方法が高い感度を得られる点で好ましい。

【0104】カルコゲン化合物による増感、コンベンショナルのハロゲン化銀感光材料の調製において用いられている方法を有利に適用できる。例えば一般的にはハロゲン化銀の調製の一段階としてこれらの化合物をハロゲン化銀乳剤に添加し一定時間適当な条件下にてハロゲン化銀乳剤を保持する熟成と呼ばれる操作を施すことによって実施することができる。

【0105】本発明におけるカルコゲン化合物による化学増感法としては硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法が好ましい。

【0106】本発明で用いることのできる硫黄増感剤としては、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、たとえばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。具体例は米国特許1,574,944号、同2,278,947号、同2,410,689号、同2,728,668号、同3,501,313号、同3,656,955号に記載されたものである。

【0107】本発明で用いることのできるセレン増感剤としては、従来公知の特許に開示されているセレン化合物を用いることができる。すなわち通常、不安定型セレン化合物および／または非不安定型セレン化合物を添加して、高温、好ましくは40℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより用いられる。不安定型セレン化合物としては特公昭41-15748号、特公昭43-13489号、特開平4-25832号、同4-109240号などに記載の化合物を用いることが好ましい。

【0108】具体的な不安定セレン増感剤としては、イソセレンシアネート類（例えばアリルイソセレンシアネ

[0102] Regarding to also, this invention, photosensitive silver halide chemical sensitization being done is desirable with noble metal to chalcogen compound.

[0103] Regarding to this invention, sensitization due to chalcogen compound manufactures the silver halide separately and in order in sensitization conventional silver halide photograph in this, after administering, mixes with organic silver salt and method of contacting. There is a method etc which mixes these silver halide when manufacturing the organic silver salt, can apply both method. Including halogen sauce after changing into silver halide with conversion, this the sensitization it is possible to do these parts after also, organic silver salt preparation, but it is desirable in point where sensitivity where method of former is high is acquired.

[0104] Sensitization due to chalcogen compound can apply method which is used at the time of manufacturing silver halide photosensitive material of conventional profitably. for example generally it can add these compound to silver halide emulsion as one step of manufacturing silver halide and it can execute by administering the operation of being called maturity which keeps silver halide emulsion under the constant time suitable condition.

[0105] Sulfur sensitization method, selenium sensitization method and tellurium sensitization method are desirable as chemical sensitization method due to the chalcogen compound in this invention.

[0106] Other than sulfur compound which is included in gelatin as sulfur sensitizer which can use with this invention, various sulfur compound, for example thiosulfuric acid salt, thioureas, thiazoles and the rhodanine etc can be used. embodiment is something which is stated in U.S. Patent 1,574,944 number, same 2,278,947 number, same 2,410,689 number, same 2,728,668 number, same 3,501,313 number and same 3,656,955 number.

[0107] Selenium compound which is disclosed in Patent of prior public knowledge as selenium sensitizer which can use with this invention, can be used. Namely usually, adding unstable selenium compound and/or non-unstable form selenium compound, it is used by constant time agitating the emulsion with high temperature and preferably 40°C or higher. It is desirable to use compound which is stated in Japan Examined Patent Publication Sho 41 - 15748 number, the Japan Examined Patent Publication Sho 43 - 13489 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 4 - 25832 number and same 4 - 109240 number etc as the unstable selenium compound.

[0108] As exemplary unstable selenium sensitizer, isoselenocyanate (Like for example allyl isoselenocyanate aliphatic

ートの如き脂肪族イソセレンシアネート類)、セレン尿酸類、セレンケトン類、セレンアミド類、セレンカルボン酸類(例えば、2-セレンプロピオン酸、2-セレン酪酸)、セレンエステル類、ジアシルセレンイド類(例えば、ビス(3-クロロ-2,6-ジメトキシベンゾイル)セレンイド)、セレンホスフェート類、ホスフィンセレンイド類(例えば、トリフェニルホスフィンセレンイド)、コロイド状金属セレンなどがあげられる。

【0109】不安定型セレン化合物の好ましい類型を上記に述べたがこれらは限定的なものではない。当業技術者には写真乳剤の増感剤としての不安定型セレン化合物といえ、セレンが不安定である限りに於いて該化合物の構造はさして重要なものではなく、セレン増感剤分子の有機部分はセレンを担持し、それを不安定な形で乳剤中に存在せしめる以外何らの役割をもたないことが一般に理解されている。本発明においては、かかる広範な概念の不安定セレン化合物が有利に用いられる。

【0110】本発明で用いられる非不安定型セレン化合物としては特公昭46-4553号、同52-34492号および同52-34491号に記載の化合物が用いられる。非不安定型セレン化合物としては例えば亜セレン酸、セレンシアニ化カリウム、セレンアゾール類、セレンアゾール類の四級塩、ジアリールセレンイド、ジアリールジセレンイド、ジアルキルセレンイド、ジアルキルジセレンイド、2-セレンアゾリジンジオン、2-セレンオキサゾリジンチオンおよびこれらの誘導体等があげられる。

【0111】本発明で用いられるテルル増感剤としては、例えば、特開平4-204640号、同4-271341号、同4-333043号、同5-303157号、同6-27573号、同6-175258号、同6-180478号、同6-208184号、同6-208146号、同6-317867号、同7-92599号、同7-98483号、同7-104415号、同7-140579号、およびジャーナル・オブ・ケミカル・ソサエティー・ケミカル・コミュニケーション(J. Chem. Soc. Chem. Commun.)635(1980)、S. パタイ(S. Patai)編、ザ・ケミストリー・オブ・オルガニック・セレンウム・アンド・テルリウム・コンパウンズ(The Chemistry of Organic Selenium Tellurium compounds)、Vol. 1(1986)、同Vol. 2(1987)などに記載の化合物を用いることができる。

【0112】具体的な化合物としては、

(Te-a) ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類(具体的には例えば、ジベンゾイルテルリド、ビス(2,

isosenocyanate), selenourea, seleno ketones, seleno amides and the seleno carboxylic acid (for example 2-selenopropanoic acid and 2-selenobutanoic acid), seleno esters and diacylselenide (for example bis(3-chloro-2,6-dimethoxy benzoyl) selenide), seleno phosphate and phosphine selenide (for example triphenylphosphine selenide), you can list colloidal metal selenium etc.

[0109] Similar type where unstable selenium compound is desirable was expressed on, but these are not limiting ones. If as sensitizer of photographic emulsion you call to this industry technologist the unstable selenium compound, if selenium is unstable, regarding construction of said compound is not very important ones, as for organic part amount of selenium sensitizer molecule bearing the selenium, that other than with unstable form existing in emulsion, it has understood generally that it does not have role of what. Regarding to this invention, it can use unstable selenium compound of this broad concept profitably.

[0110] It can use compound which is stated in Japan Examined Patent Publication Sho 46-4553 number, same 52-34492 number and same 52-34491 number as non-unstable form selenium compound which is used with the this invention. quaternary salt of for example selenious acid, potassium selenocyanide, selenazole and selenazone, you can list diaryl selenide, diaryl di selenide, dialkyl selenide, dialkyl di selenide, 2-selenazolidene dione, 2-seleno oxazolidine thione and these derivative etc as non-unstable form selenium compound.

[0111] Is used with this invention as tellurium sensitizer which, for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-204640 number, same 4-271341 number, same 4-333043 number, the same 5-303157 number, same 6-27573 number, same 6-175258 number, the same 6-180478 number, same 6-208184 number, same 6-208146 number, the same 6-317867 number, same 7-92599 number, same 7-98483 number, the same 7-104415 number, same 7-140579 number, and Journal of the Chemical Society *chemical *communication (Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (0022-4936, JCCCAT))635(1980) and S. Patai (S. Patai) compilation, compound which is stated in the *chemistry * of *organic * selenium * and * tellurium * compounds (The Chemistry of organic selenium Tellurium compounds), Vol.1(1986) and the same Vol.2(1987) etc can be used.

[0112] As exemplary compound,

(Te-a) Diacyltelluride, bis(oxycarbonyl) telluride and bis(carbamoyl) telluride (It is concretely a for example dibenzoyl telluride, a bis(2,6-dimethoxy benzoyl) telluride, a bis

6-ジメトキシベンゾイル) テルリド、ビス (エトキシカルボニル) テルリド、ビス (N-メチル-N-フェニルカルバモイル) テルリド、ビス (N-ベンジル-N-フェニルカルバモイル) テルリドなどである。)、さらにジアシルジテルリド類、ビス (オキシカルボニル) ジテルリド類、ビス (カルバモイル) ジテルリド類 (具体的には例えば、ジベンゾイルジテルリド、ビス (N-メチル-N-フェニルカルバモイル) ジテルリド、ビス (N,N-ジフェニルカルバモイル) ジテルリドなどである。)、

(Te-b) P=Te 結合を有する化合物 (例えば、ホスフィンテルリド類 (例えば、トリブチルホスフィンテルリド、トリ-iso-ブチルホスフィンテルリド、トリ-iso-プロピルホスフィンテルリド、n-ブチルジ-iso-プロピルホスフィンテルリドなど)、テルロホスホリックアシッドアミド類 (例えば、トリス (ジメチルアミノ) ホスファンテルリド、トリス (ジエチルアミノ) ホスファンテルリドなど)、テルロホスフィニックアシッドエステル類 (例えば、ジエチルテルロホスフィニックアシッド-O-エチルエステル ($\text{Et}_2(\text{EtO})\text{P}=\text{Te}$) など)、テルロホスホニックアシッドエステル類 (例えば、エチルジエトキシホスファンテルリドなど)、

(Te-c) テルロカルボン酸塩類 (例えば、テルロベンゾイックアシッドカリウム塩、2-メトキシテルロベンゾイックアシッドカリウム塩など)、

(Te-d) Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類 (例えば、Te-(3'-オキソブチル) テルロベンゾエート、Te-メチルテルロベンゾエートなど)、

(Te-e) ジ (ポリ) テルリド類、テルリド類 (例えば、ジエチルジテルリド、ビス (シアノエチル) ジテルリド、ジピリジルジテルリドなど)、

(Te-f) テルロール類 (例えば、エタンテルロール、ソジウムエタンテルロラートなど)、

(Te-g) テルロアセタール類 (例えば、1,1-ビス (メチルテルロ) ブタン、トリテルランなど)、

(Te-h) テルロスルホナート類 (例えば、Te-エチルベンゼンテルロスルホナートなど)、

(Te-i) P-Te 結合を有する化合物 (例えば、テルロホスホリックアシッド)、Te-オルガニルエステル類 (例えば、具体的には、テルロホスホリックアシッド-O、O-ジエチル-Te-メチルエステル、テルロホスホリックアシッド-O、O-ジブチル-Te-エチルエステルなど)、

(Te-j) 含 Te ヘテロ環類 (例えば、テルラジアゾ

(ethoxy carbonyl) telluride, a bis (N-methyl-N-phenyl carbamoyl) telluride and a bis (N-benzyl-N-phenyl carbamoyl) telluride etc.), furthermore diacyl di telluride, bis (oxycarbonyl) di telluride and bis (carbamoyl) di telluride (It is concretely a for example dibenzoyl di telluride, a bis (N-methyl-N-phenyl carbamoyl) di telluride and a bis (N,N-di phenyl carbamoyl) di telluride etc.),

(Te-b) Compound which possesses P=Te bond (for example phosphine telluride (Such as for example tributyl phosphine telluride, tri-iso-butyl phosphine telluride, tri-iso-propyl phosphine telluride and n-butyl di-iso-propyl phosphine telluride)), telluro phosphoric acid amides (Such as for example tris (dimethylamino) phosphane telluride and tris (diethyl amino) phosphane telluride), telluro phosphinic acid esters (Such as for example diethyl telluro phosphinic acid-O-ethyl ester ($\text{Et}_2(\text{EtO})\text{P}=\text{Te}$)), the telluro phosphonic acid esters (Such as for example ethyl diethoxy phosphane telluride),

(Te-c) Tellurocarbonate (Such as for example telluro benzoic acid potassium salt and 2-methoxy telluro benzoic acid potassium salt),

(Te-d) Te-organyl tellurocarboxylate ester (Such as for example Te-(3'-oxo butyl) telluro benzoate and Te-methyl telluro benzoate),

(Te-e) Di(poly)telluride and telluride (Such as for example diethyl di telluride, bis (cyanoethyl) di telluride and di pyridyl di telluride),

(Te-f) Tellurol (Such as for example ethane tellurol and sodium methane tellurate),

(Te-g) Telluroacetal (Such as for example 1,1-bis (methyl telluro) butane and tri tellurane),

(Te-h) Tellurosulfonate (Such as for example Te-ethyl benzene tellurosulfonate),

(Te-i) Compound (for example telluro phosphoric acid) and Te-organyl esters which possess P-Te bond (for example concrete, telluro phosphoric acid-O,O-di ethyl-Te-methyl ester, such as telluro phosphoric acid-O,O-di butyl-Te-ethyl ester),

(Te-j) Te-containing heterocyclic ring (Such as for example t

ール類など)、

(Te-k) テルロカルボニル化合物 (例えば、テルロ尿素類 (例えば、N, N'-ジメチルエチレンテルロウレア、N, N'-ジエチルエチレンテルロウレアなど) 環状テルロ尿素化合物が好ましい。)、テルロアミド類 (例えば、ジメチルテルロベンズアミド、N, N-ジプロピル-4-メトキシテルロベンズアミドなど)、テルロヒドラジド類 (例えば、(N, N', N'-トリメチル) テルロベンゾヒドラジドなど)、

(Te-l) 無機テルル化合物 (例えば、テルリウムスルフィド類、ソジウムテルリド、ポタシウムテルリド、など)、

(Te-m) コロイド状テルル、などを用いることができる。

【0113】本発明においては、好ましくは硫黄増感及び／又はセレン増感及び／又はテルル増感による化学増感が施されていることがよく、更に、セレン増感及び／又はテルル増感による化学増感が少なくとも施されていることが好ましい。また、本発明においては、硫黄増感、セレン増感、テルル増感をそれぞれ単独で用いてもよく、任意の組み合わせで用いてもよいが、好ましい態様としてはいずれかの2種類あるいは3種類の組み合わせが挙げられる。

【0114】本発明におけるカルコゲン増感剤の使用量は本発明の効果が発現する限りにおいては特に制限はないが、ハロゲン化銀1モルあたり 1×10^{-8} モル以上 1×10^{-1} モル以下が好ましく、より好ましくは 1×10^{-7} モル以上 1×10^{-2} モル以下である。

【0115】本発明におけるカルコゲン増感剤の添加は本発明の効果が発現する限りにおいては特に制限はないが、好ましくはハロゲン化銀粒子形成後、有機脂脂肪酸銀 (後述する) とハロゲン化銀粒子を混合するまでの間がよく、ハロゲン化銀粒子を脱塩後、有機脂脂肪酸銀と混合するまでの間がより好ましい。

【0116】本発明のハロゲン化銀乳剤は、又、金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を上記のカルコゲン化合物による増感法に加えて用いることができる。これらの増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物を用いることができるが、特開平7-128768号等に記載の化合物を使用することができる。貴金属増感法に好ましく用いられる化合物としては例えば塩化金酸、カリウムクロオレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイド、あるいは米国特許2, 448, 060号、英国特許618, 061号などに記載されている

ellura diazole),

(Te-k) Tellurocarbonyl compound (for example telluro urea (Such as for example N,N-di methyl ethylene telluro urea and N,N-di ethyl ethylene telluro urea) cyclic telluro urea compound are desirable.), telluro anides (Such as for example dimethyl telluro benzamide and N,N-di propyl - 4 - methoxy telluro benzamide), telluro hydrazide (Such as for example (N,N,N' - trimethyl) telluro benzo hydrazide),

(Te-l) Inorganic tellurium compound (Such as for example tellurium sulfides, sodium telluride, potassium telluride and),

(Te-m) Colloidal tellurium and etc can be used.

[0113] Regarding to this invention, it is good for chemical sensitization due to preferably sulfur sensitization and/or selenium sensitization and/or tellurium sensitization to be administered furthermore, it is desirable for chemical sensitization due to the selenium sensitization and/or tellurium sensitization to be at least administered. In addition, regarding to this invention, it is possible to use with combination of option to be possible to use sulfur sensitization, selenium sensitization and tellurium sensitization respectively with alone, you can list 2 kinds of the any or combination of 3 kinds, but as desirable embodiment.

[0114] If effect of this invention reveals amount used of chalcogen sensitizer in this invention there is not especially restriction. silver halide per mole 1×10^{-8} mole or more 1×10^{-1} mole or less is desirable, it is a more preferably 1×10^{-7} mole or more 1×10^{-2} mole or less.

[0115] If effect of this invention reveals addition of chalcogen sensitizer in this invention there is not especially restriction. Until after preferably silver halide grain forming, organic aliphatic acid silver salt (It mentions later.) with silver halide particle is mixed, between is good, until silver halide particle after desalting is mixed with organic aliphatic acid silver salt, between is more desirable.

[0116] also, gold compound and platinum, palladium, iridium compound or other noble metal sensitization method and reductive sensitization method you can use silver halide emulsion of this invention, in addition to sensitization method due to the above-mentioned chalcogen compound. compound of public knowledge can be used as compound which is used for these sensitization method desirably, but compound which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7 - 128768 number etc can be used. compound which is stated in for example chloroauric acid, potassium chloroaurate, potassium aurithiocyanate, the gold sulfide, gold selenide or U.S. Patent

化合物を好ましく用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0117】本発明のハロゲン化銀乳剤は分光増感色素によって分光増感されることが好ましい。

【0118】分光増感色素はハロゲン化銀粒子に吸着し、増感に寄与するものである。本発明においては、増感色素をハロゲン化銀乳剤粒子に吸着させ、反射スペクトルを測定したときに、J-バンドの最大吸収波長が300nm以上600nm以下が好ましい。蛍光体を利用するX線医療用感光材料への適用においては、本発明に係る分光増感色素をハロゲン化銀乳剤粒子に吸着させ、その反射スペクトルを測定したときに増感スクリーンに用いられる蛍光体からの青色光や緑色光と同じ波長域にJ-バンドが形成されるようにすることが好ましい。即ち、最大吸収波長は300nm以上600nm以下、好ましくは330～570nmの範囲にあることが好ましい。青色蛍光体の場合には340～500nmの領域に於いて吸収が最大となるJ-バンドが形成される様に分光増感色素を選択し組み合わせることが好ましく、更に好ましくは350～450nmで、最も好ましくは360～420nmである。又、緑色蛍光体の場合には520～555nmの領域に於いて吸収が最大となるJ-バンドが形成される様に分光増感色素を選択し組み合わせることが好ましく、更に好ましくは530～553nmで、最も好ましくは540～550nmである。

【0119】これらの分光増感色素に他の分光増感色素を併用して用いてもよい。用いられる色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素及びヘミオキソノール色素が含まれる。特に有用な色素はシアニン色素、メロシアニン色素及び複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類は通常利用されている核のいずれをも適用できる。即ち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核

2,448,060 number and British Patent 618,061 number etc as the compound which is used for noble metal sensitization method desirably can be used desirably. for example tin(II) chloride, amino imino methane sulfinic acid, hydrazine derivative, borane compound, silane compound and polyamine compound etc can be used for other than ascorbic acid and thiourea dioxide as exemplary compound of the reductive sensitization method. In addition, pH of emulsion keeping 7 or greater or pAg in the 8.3 or less, reductive sensitization it is possible by maturing. In addition, reductive sensitization it is possible by introducing single addition portion of the silver ion in grain forming.

[0117] Silver halide emulsion of this invention spectral sensitization being done is desirable with the spectral sensitization dye.

[0118] It is something where spectral sensitization dye adsorbs into silver halide particle, contributes to the sensitization. Regarding to this invention, sensitizing dye adsorbing into silver halide emulsion particle, when measuring reflectance spectrum, maximum absorption wavelength of J-band 300 nm or greater 600 nm or less is desirable. spectral sensitization dye which relates to this invention at time of applying to the X-ray medical photosensitive material which utilizes phosphor, adsorbing into silver halide emulsion particle, when measuring reflectance spectrum, as blue light and green light from phosphor which is used for sensitization screen it is desirable for J-band that to try is formed to same wavelength region. Namely, as for maximum absorption wavelength it is desirable to be range of 300 nm or greater 600 nm or less and the preferably 330 to 570 nm. In case of blue phosphor regarding to region of 340 to 500 nm, in order for the J-band where absorption becomes maximum to be formed, it selects the spectral sensitization dye and combines and thing is desirable, furthermore with the preferably 350 to 450 nm, it is a most preferably 360 to 420 nm. In case of also, green color phosphor regarding to region of 520 to 555 nm, in order for the J-band where absorption becomes maximum to be formed, it selects the spectral sensitization dye and combines and thing is desirable, furthermore with the preferably 530 to 553 nm, it is a most preferably 540 to 550 nm.

[0119] Jointly using other spectral sensitization dye to these spectral sensitization dye, it is possible to use. cyanine dye, merocyanine dye, composite cyanine dye, complex merocyanine dye, holopolar cyanine dye, hemicyanine dye, the styryl dye and hemioxonol dye are included as dye which is used. Especially useful dye is dye which belongs to cyanine dye, the merocyanine dye and complex merocyanine dye. These dyes can apply in each case of nucleus which usually is utilized. Namely, it can apply nucleus namely with such as pyrroline nucleus, oxazoline nucleus, thiazoline nucleus, pyrrole nucleus, oxazole nucleus, thiazole nucleus, selenazole nucleus,

、ピリジン核等で、これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核、即ちインドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセリナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核等が適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されてもよい。

【0120】メロシアン色素又は複合メロシアン色素にはケトメチン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリン-2、4-ジオン核、チアゾリン-2、4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核等の5~6員異節環核を適用することができる。

【0121】これらの色素は、ドイツ特許第929、080号、米国特許第2、231、658号、同第2、493、748号、同第2、503、776号、同第2、519、001号、同第2、912、329号、同第3、655、394号、同第3、656、959号、同第3、672、897号、同第3、649、217号、英国特許第1、242、588号、特公昭44-14030号等に記載されたものである。

【0122】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。本発明の熱現像写真感光材料の露光には、Arレーザー(488nm)、He-Neレーザー(633nm)、赤色半導体レーザー(670nm)、赤外半導体レーザー(780nm、820nm)などが用いられるが、医療用X線撮影に用いる場合には、蛍光増感紙と感光材料からなるユニットにX線照射して露光することが好ましい。

【0123】本発明における分光増感色素の添加量は、色素の種類及びハロゲン化銀の構造、組成、熟成条件、目的、用途などによって異なるが、ハロゲン化銀乳剤中の各感光性粒子の表面の単分子層被覆率30%以上90%以下になる様にすることが好ましく、更に40%~80%が特に好ましい。

【0124】ハロゲン化銀1モル当たりでの分光増感色素の添加適量は、乳剤中に分散したハロゲン化銀粒子の総表面積により変化するが600mg未満が好ましい。更に450mg以下が好ましい。

imidazole nucleus, tetrazole nucleus and pyridine nucleus indolenine nucleus, the benzindolenine nucleus, indole nucleus, benzoxazole nucleus, naphthoxazole nucleus, benzothiazole nucleus, naphthothiazole nucleus, the benzoselenazole nucleus, benzimidazole nucleus and quinoline nucleus etc which alicyclic hydrocarbon ring fuses to these nucleus. As for these nucleus on carbon atom optionally substitutable.

[0120] pyrazoline - 5-on core, thiohydantoin nucleus, 2 - thioxazolidine - 2,4-dion core, thiazoline - 2,4-dion core, rhodanine nucleus and thiobarbituric acid nucleus or other 5 to 6-membered heterocyclic ring nucleus can be applied as core which possesses keto methine structure in merocyanine dye or the complex merocyanine dye.

[0121] These dye are something which is stated in German Patent No. 929,080 number, the U. S. Patent No. 2,231,658 number, same No. 2,493,748 number, same No. 2,503,776 number, same No. 2,519,001 number, the same No. 2,912,329 number, same No. 3,655,394 number, same No. 3,656,959 number, same No. 3,672,897 number, same No. 3,649,217 number, British Patent No. 1,242,588 number and Japan Examined Patent Publication Sho 44 - 14030 number etc.

[0122] It is possible to use these sensitizing dye for alone, but making use of those combinations it is good, combination of sensitizing dye especially is often used with objective of strong color sensitization. With sensitizing dye, being a substance which does not absorb dye or the visible light which does not have that itself spectral sensitization action substantially, it is possible to include substance which shows strong color sensitization in emulsion. It can use to exposure of thermal developing photographic photosensitive material of this invention, Ar laser (488 nm), the He - Ne laser (633 nm), red color semiconductor laser (670 nm) and infrared semiconductor laser (780 nm and 820 nm) etc, but when it uses for medical X-ray photographing, X-ray irradiating to unit which consists of fluorescence sensitized paper and photosensitive material, it is desirable to expose.

[0123] Addition quantity of spectral sensitization dye in this invention differs types of dye and the structure of silver halide, depending upon composition, ripening condition, objective and application etc, but it is desirable to try to become monomolecular layer coating ratio 30% or higher 90% or lower of the surface of each photosensitive particle in silver halide emulsion, furthermore 40% to 80% especially is desirable.

[0124] Addition suitable amount of spectral sensitization dye with per mole of silver halide changes with total surface area of silver halide particle which is dispersed in emulsion, but under of 600 mg is desirable. Furthermore 450 mg or less is desirable.

【0125】増感色素の溶剤としては、従来用いられている水混和性の有機溶剤が使用でき、アルコール類、ケトン類、ニトリル類、アルコキシアルコール類等、具体例として、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、アセトン、アセトニトリル、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール等がある。

【0126】また分光増感色素の分散剤として、従来界面活性剤が用いられてきた。界面活性剤には、アニオン型、カチオン型、ノニオン型、両イオン性型の界面活性剤があるが、本発明においては、これらいずれの界面活性剤も使用できる。

【0127】増感色素の添加時期は、ハロゲン化銀形成後、有機銀塩形成前でも良く、また有機銀塩を分散後、感光層塗布液の調製時のいずれの時期でも良い。

【0128】これらの増感色素は単独で用いてもよいが、それらの組み合わせを用いてもよく、増感色素の組み合わせは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素と共に、それ自身分光増感作用をもたない色素或いは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0129】本発明の熱現像感光材料は一般式1で表される化合物を含有することが好ましい。これらの化合物はかぶり防止剤として作用するものであり、前記カルコゲン化合物による化学増感と組み合わせることにより本発明の熱現像感光材料の感度を高めかぶりを最小にするのに効果がある。

【0130】本発明に用いられる一般式1で表される化合物について詳述する。

【0131】 Hal_1 及び Hal_2 で表されるハロゲン原子は同じであっても異なっても良く、それぞれ独立に塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子を表すが、好ましくは双方とも臭素原子である場合である。

【0132】Xで表されるアニオン基として具体的にはハロゲンアニオン（塩素アニオン、臭素アニオン、ヨウ素アニオン、フッ素アニオン）、カルボン酸アニオン、スルホン酸アニオン、りん酸アニオン等が挙げられるが、好ましくはハロゲンアニオンであり、より好ましくは臭素アニオンである。

[0125] As solvent of sensitizing dye, be able to use organic solvent of water miscibility which is used until recently, there is a methanol, an ethanol, an *n*-propyl alcohol, an isopropyl alcohol, an ethyleneglycol, a propylene glycol, a 1,3-propanediol, an acetone, an acetonitrile, a 2-methoxyethanol and a 2-ethoxyethanol etc, as embodiment such as alcohols, ketones, nitriles and alkoxy alcohols.

[0126] In addition surfactant was used until recently as dispersant of the spectral sensitization dye. There is a surfactant of anionic type, cationic type, nonionic type and zwitterionic type in the surfactant, but regarding to this invention, you can use these each surfactant.

[0127] Addition time of sensitizing dye, is good even after silver halide formation, and before the organic silver salt formation in addition organic silver salt after dispersing, is good any time when manufacturing photosensitive layer coating solution.

[0128] It is possible to use these sensitizing dye with alone, but making use of those combinations it is good, combination of sensitizing dye especially is often used with objective of strong color sensitization. With sensitizing dye, being a substance which does not absorb dye or the visible light which does not have that itself spectral sensitization action substantially, it is possible to include substance which shows strong color sensitization in emulsion.

[0129] As for photothermographic material of this invention it is desirable to contain compound which is displayed with General Formula 1. These compound are something which operates as antifogging agent, there is an effect in order to raise sensitivity of photothermographic material of this invention by being combined with chemical sensitization due to aforementioned chalcogen compound to designate the fogging as minimum.

[0130] You detail concerning compound which is displayed with General Formula 1 which is used for this invention.

[0131] Halogen atom which is displayed with Hal_1 and Hal_2 is good being being same, differing, in respective independence the chlorine atom, bromine atom, iodine atom and fluorine atom displays, but when is also the preferably both bromine atom, is.

[0132] Halogen anion (chlorine anion, bromine anion, iodine anion and fluorine anion), you can list carboxylic acid anion, sulfonic acid anion and phosphoric acid anion etc concretely, as anionic group which is displayed with X, but it is a preferably halogen anion, is a more preferably bromine anion.

【0133】R₁はカルボニル基を部分構造として有する基を表すが、具体的にはアシル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。）、アリーロキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニロキシカルボニルなどが挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、アリーロキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニロキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。）などが挙げられる。好ましくはアシル基であり、特に好ましくはアセチル基である。

【0134】R₂及びR₃は水素原子、又は窒素原子に置換可能な置換基を表す。窒素原子に置換可能な基としては具体的には、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子、好ましくは臭素原子が挙げられる。）、アルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメチル、トリフルオロメチル、エチル、*iso*-プロピル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～12、特に好ましくは2～8であり、例えばプロパルギル、3-ペンテニルなどが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好まし

[0133] R₁ displays group which possesses carbonyl group as partial structure, but acyl group (It is a preferably carbon number 1 to 20, a more preferably carbon number 1 to 16 and a particularly preferably carbon number 1 to 12, you can list for example acetyl, benzoyl, the formyl and pivaloyl etc.), alkoxy carbonyl group (It is a preferably carbon number 2 to 20, a more preferably carbon number 2 to 16 and a particularly preferably carbon number 2 to 12, you can list for example methoxycarbonyl and the ethoxy carbonyl etc.), aryloxy carbonyl group (It is a preferably carbon number 7 to 20, a more preferably carbon number 7 to 16 and a particularly preferably carbon number 7 to 12, you can list for example phenyl oxycarbonyl etc.), acyl amino group (It is a preferably carbon number 2 to 20, a more preferably carbon number 2 to 16 and a particularly preferably carbon number 2 to 10, you can list for example acetamino and the benzoyl amino etc.), alkoxy carbonyl amino group (It is a preferably carbon number 2 to 20, a more preferably carbon number 2 to 16 and a particularly preferably carbon number 2 to 12, you can list for example methoxycarbonylamino etc.), aryloxy carbonyl amino group (It is a preferably carbon number 7 to 20, a more preferably carbon number 7 to 16 and a particularly preferably carbon number 7 to 12, you can list for example phenyl oxycarbonyl amino etc.), carbamoyl group (It is a preferably carbon number 1 to 20, a more preferably carbon number 1 to 16 and a particularly preferably carbon number 1 to 12, you can list for example carbamoyl, methyl carbamoyl, the diethyl carbamoyl and phenyl carbamoyl etc.), you can list ureido group (It is a preferably carbon number 1 to 20, a more preferably carbon number 1 to 16 and a particularly preferably carbon number 1 to 12, you can list for example ureido, methyl ureido and phenyl ureido etc.) etc. concretely. It is a preferably acyl group, is a particularly preferably acetyl group.

[0134] R₂ and R₃ displays substitutable substituent in hydrogen atom, or nitrogen atom. In nitrogen atom, concrete as substitutable group, halogen atom (You can list chlorine atom, bromine atom, iodine atom, fluorine atom and preferably bromine atom), alkyl group (It is a preferably carbon number 1 to 20, a more preferably carbon number 1 to 12 and a particularly preferably carbon number 1 to 8, you can list for example methyl, trifluoromethyl, the ethyl, *iso*-propyl, *t*-butyl, *n*-octyl, *n*-decyl, *n*-hexadecyl, the cyclopropyl, cyclopentyl and cyclohexyl etc.), alkenyl group (It is a preferably carbon number 2 to 20, a more preferably carbon number 2 to 12 and a particularly preferably carbon number 2 to 8, you can list for example vinyl, allyl, the 2-butenyl and 3-pentenyl etc.), alkynyl group (It is a preferably carbon number 2 to 20, a more preferably 2 to 12 and a particularly preferably 2 to 8, you can list for example propargyl and the 3-pentenyl etc.), aryl group (It is a preferably carbon number 6 to 30, a more preferably carbon number 6 to 20 and a

くは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。）、アミノ基（好ましくは炭素数 0 ~ 20、より好ましくは炭素数 0 ~ 10、特に好ましくは炭素数 0 ~ 6 であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。）、アリーロキシカルボニル基（好ましくは炭素数 7 ~ 20、より好ましくは炭素数 7 ~ 16、特に好ましくは炭素数 7 ~ 12 であり、例えばフェニロキシカルボニルなどが挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、アリーロキシカルボニル基（好ましくは炭素数 7 ~ 20、より好ましくは炭素数 7 ~ 16、特に好ましくは炭素数 7 ~ 12 であり、例えばフェニロキシカルボニルなどが挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数 0 ~ 20、より好ましくは炭素数 0 ~ 16、特に好ましくは炭素数 0 ~ 12 であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイルなどが挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメチルスルホニル、エチルスルホニルなどが挙げられる。）、アリールスルホニル基（好ましくは炭素数 6 ~ 20、より好ましくは炭素数 6 ~ 16、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルスルホニルなどが挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、メタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。）、シリル基（例えばトリメチルシリル基）、ニ

particularly preferably carbon number 2 to 12, you can list for example phenyl, p-methylphenyl and naphthyl etc.), the amino group (It is a preferably carbon number 0 to 20, a more preferably carbon number 0 to 10 and a particularly preferably carbon number 0 to 6, you can list for example amino, methylamino, the dimethylamino, diethyl amino and dibenzyl amino etc.), acyl group (It is a preferably carbon number 1 to 20, a more preferably carbon number 1 to 16 and a particularly preferably carbon number 1 to 12, you can list for example acetyl, benzoyl, the formyl and pivaloyl etc.), alkoxy carbonyl group (It is a preferably carbon number 2 to 20, a more preferably carbon number 2 to 16 and a particularly preferably carbon number 2 to 12, you can list for example methoxycarbonyl and the ethoxy carbonyl etc.), aryloxy carbonyl group (It is a preferably carbon number 7 to 20, a more preferably carbon number 7 to 16 and a particularly preferably carbon number 7 to 12, you can list for example phenyl oxycarbonyl etc.), acyl amino group (It is a preferably carbon number 2 to 20, a more preferably carbon number 2 to 16 and a particularly preferably carbon number 2 to 10, you can list for example acetamino and the benzoyl amino etc.), the alkoxy carbonyl amino group (It is a preferably carbon number 2 to 20, a more preferably carbon number 2 to 16 and a particularly preferably carbon number 2 to 12, you can list for example methoxycarbonylamino etc.), aryloxy carbonyl group (It is a preferably carbon number 7 to 20, a more preferably carbon number 7 to 16 and a particularly preferably carbon number 7 to 12, you can list for example phenyl oxycarbonyl etc.), sulfonyl amino group (It is a preferably carbon number 1 to 20, a more preferably carbon number 1 to 16 and a particularly preferably carbon number 1 to 12, you can list for example methane sulfonyl amino and the benzene sulfonyl amino etc.), sulfamoyl group (It is a preferably carbon number 0 to 20, a more preferably, a carbon number 0 to 16 and a particularly preferably carbon number 0 to 12, you can list for example sulfamoyl, the methyl sulfamoyl and dimethyl sulfamoyl etc.), carbamoyl group (It is a preferably carbon number 1 to 20, a more preferably carbon number 1 to 16 and a particularly preferably carbon number 1 to 12, you can list for example carbamoyl, methyl carbamoyl, the diethyl carbamoyl and phenyl carbamoyl etc.), the alkyl sulfonyl group (It is a preferably carbon number 1 to 20, a more preferably carbon number 1 to 16 and a particularly preferably carbon number 1 to 12, you can list for example methyl sulfonyl and the ethyl sulfonyl etc.), aryl sulfonyl group (It is a preferably carbon number 6 to 20, a more preferably carbon number 6 to 16 and a particularly preferably carbon number 6 to 12, you can list for example phenyl sulfonyl etc.), sulfinyl group (It is a preferably carbon number 1 to 20, a more preferably carbon number 1 to 16 and a particularly preferably carbon number 1 to 12, you can list methane sulfinyl and the benzene sulfinyl etc.), ureido group (It is a preferably carbon number 1 to 20,

トロ基、ヒドロキシ基、リン酸エステル基、ヘテロ環基（例えばトリアゾリル、イミダゾリル、ピリジル、フリル、ピペリジル、モルホリニルなどが挙げられる。）などが挙げられる。これらの基はさらに置換されていてもよい。nは1又は2であり、より好ましくは2である。

【0135】これらの一般式1で表される化合物はカルコゲン化合物により増感されたハロゲン化銀を熱現像感光材料に用いるとき、前述したように、有効なカブリ抑制剤となる。以下に一般式1で表される化合物の具体例を挙げる。本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0136】

a more preferably carbon number 1 to 16 and a particularly preferably carbon number 1 to 12, you can list for example ureido, methyl ureido and phenyl ureido etc.), you can list the silyl group (for example trimethylsilyl group), nitro group, hydroxyl group, phosphate ester group and heterocyclic group (You can list for example triazolyl, imidazolyl, pyridyl, furyl, bipyridyl and the morpholinyl etc.) etc. As for these groups furthermore optionally substitutable. n is 1 or 2, is more preferably 2.

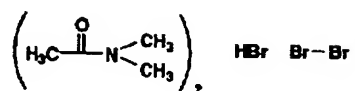
[0135] Compound which is displayed with these General Formula 1 when using silver halide which sensitization is done for photothermographic material with chalcogen compound, as mentioned earlier, becomes effective fog inhibition agent. embodiment of compound which below is displayed with the General Formula 1 is listed. this invention is not something which is limited in these compound.

[0136]

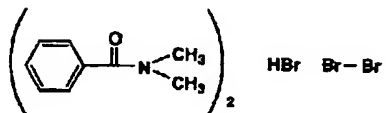
【化 23】

[Chemical Formula 23]

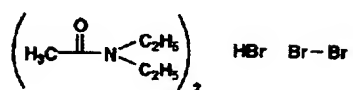
1-1



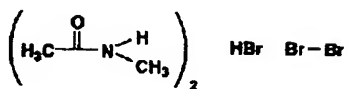
1-2



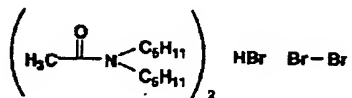
1-3



1-4



1-5



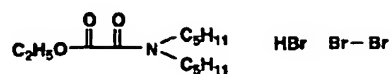
【 0 1 3 7 】

[0137]

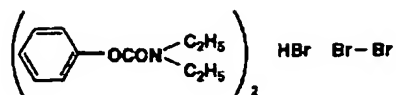
【化 2 4】

[Chemical Formula 24]

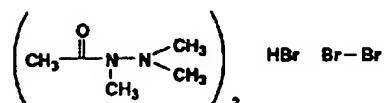
1-6



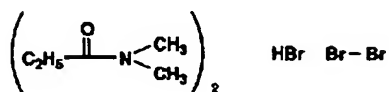
1-7



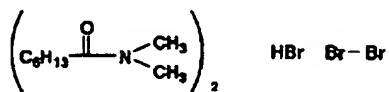
1-8



1-9



1-10



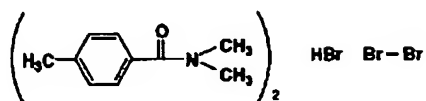
【 0 1 3 8】

[0138]

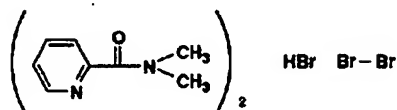
【化 2 5】

[Chemical Formula 25]

1-11



1-12



【 0 1 3 9】 本発明の上記化合物は、多くのものが公知

[0139] As for above-mentioned compound of this invention, m

であり、東京化成等の試薬メーカーから直接購入することが可能である。また、以下の文献にしたがって容易に合成、製造が可能である。代表的な文献名を次に列挙する。日本化学雑誌78巻1400頁1957年、Arm. Khim. Zh. 30巻845頁1977年、DE2018719号公報、Dokl. Chem. 146巻851頁1962年、J. Prakt. Chem. (2) 129巻273頁1931年、J. Gen. Chem. USSR 56巻6号1147頁1986年、Zh. Obshch. Khim. 26巻3139頁1956年、Angew. Chem. 71巻126頁1959年、Seances Acad. Sci. 136巻1471頁1903年、J. Amer. Chem. Soc. 79巻4622頁1957年、Bull. Soc. Chim. Fr. (3) 7巻73頁1892年、J. Chem. Soc. 2783頁1931年、J. Prakt. Chem. (2) 145巻257頁1936年、J. Chem. Soc. Dalton Trans. 821頁1980年、J. Chem. Soc. Dalton Trans. 15巻2261頁1993年、Bull. Chem. Soc. Jpn. 31巻347頁1958年、Chem. Ber. 16巻559頁1883年、Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 6巻380頁1887年、Chem. Ber. 40巻4572頁1907年、Zh. Org. Khim. 6巻2150頁1970年、Synthesis 573頁1979年、SU968261号公報、J. Amer. Chem. Soc. 91巻1679頁1969年、J. Org. Chem. 37巻2172頁1972年、J. Chem. Soc. 77巻799頁1900年、Pol. J. Chem. 69巻4号605頁1995年、Angew. Chem. 36巻21号2342頁1997年、Bull. Chem. Soc. Jpn. 60巻4187頁1997年、Chem. Ber. 26巻425頁1893年、Liebig's Ann. Chem. 607巻109頁1957年、Org. Synth. Coll. Vol. IV 489頁1963年、An. Asoc. Quim Argent. 37巻192頁1949年、J. Org. Chem. 28巻1100頁1963年、Tetrahedron Lett. 2巻117頁1969年、Chem. Heterocycl. Compd. 5巻844頁1969年、J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1巻909頁1978年、J. Org. Chem. 34巻3434頁1969年、Synthesis 6巻511頁1979年、Tetrahedron 38巻10977頁1976年、J. Chem. Res. Miniprint 7巻1734頁1995年、J. Chem. Soc. 2783頁1931年、Justus Liebig's Ann. Chem. 346巻217頁1906年、Chem. Ber. 34巻2087頁1901年、Chem. Ber. 36巻987頁1981年、Collect. Czech. Chem. Commun. 53巻12号3166頁1988年、Bull. Chem.

any ones are the public knowledge, it is possible to purchase directly from Tokyo Kasei Kogyo Co. Ltd. (DB 69-058-7365) or other reagent maker. In addition, following to literature below, synthesis and production are possible easily. representative literature name is enumerated next. Japan chemistry magazine 7 Vol.8 1400 page 1957 year, Arm. Khim. Zh. Vol.30 845 page 1977, DE2018719 disclosure, Dokl. Chem. Vol.146 851 page 1962, J. Prakt. Chem. (2) 129 Vol.29 273 page 1931, J. Gen. Chem. USSR Vol.56 6 number 1147 page 1986, Zh. Obshch. Khim. Vol.26 31 39 page 1956 year, Angewandte Chemie 7 Vol.1 126 page 1959 year, Seances Acad. Sci. 136 Vol.36 1471 page 1903, Journal of the American Chemical Society (0002-7863, JACSAT) 7 Vol.9 4622 page 1957 year, Bull. Soc. Chim. Fr. (3) 7 Vol.7 73 page 1892 year, Journal of the Chemical Society (JCSIA) 2783 page 1931, J. Prakt. Chem. (2) 145 Vol.45 257 page 1936 year, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions (ISSN 0300-9246, CODEN JCDTBI) 821 page 1980, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions (ISSN 0300-9246, CODEN JCDTBI) Vol.15 2261 page 1993, Bulletin of the Chemical Society of Japan (0009-2673, BCSJA) Vol.31 347 page 1958, Chemische Berichte (0009-2940, CHBEAM) Vol.16 559 page 1883 year, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. Vol.6 380 page 1887 year, Chemische Berichte (0009-2940, CHBEAM) Vol.40 4572 page 1907 year, Zh. Org. Khim. Vol.6 2150 page 1970, Synthesis (0039-7881, SYNTBF) 573 page 1979, SU968261 disclosure, Journal of the American Chemical Society (0002-7863, JACSAT) 9 Vol.1 1679 page 1969, Journal of Organic Chemistry (0022-3263, JOCEAH) Vol.37 2172 page 1972, Journal of the Chemical Society (JCSIA) Vol.77 799 page 1900, Pol. J. Chem. Vol.69 4 number 605 page 1995, Angewandte Chemie Vol.36 21 number 2342 page 1997, Bulletin of the Chemical Society of Japan (0009-2673, BCSJA) Vol.60 4187 page 1997, Chemische Berichte (0009-2940, CHBEAM) Vol.26 425 page 1893 year, Liebigs Annalen Chemie 60 Vol.7 109 page 1957 year, Organic Synthesis Collective Volume IV 489 page 1963 year, An. Asoc. Qui mA ng ent. Vol.37 192 page 1949, Journal of Organic Chemistry (0022-3263, JOCEAH) Vol.28 1100 page 1963 year, Tetrahedron Letters (0040-4039, TELEAY) Vol.2 117 page 1969, Chem. Heterocycl. Compd. Vol.5 844 page 1969, Journal of the Chemical Society (JCSIA) Perkin Trans. Vol.1 909 page 1978, Journal of Organic Chemistry (0022-3263, JOCEAH) Vol.34 3434 page 1969, Synthesis (0039-7881, SYNTBF) Vol.6 511 page 1979, Tetrahedron (0040-4020, TETRAB) 3 Vol.8 10977 page 1976, J. Chem. Res. Miniprint Vol.7 1734 page 1995 and Journal of the Chemical Society (JCSIA) 2783 page 1931, Justus Liebig's Annalen Chemie 3 Vol.46 217 page 1906 year, Chemische Berichte (0009-2940, CHBEAM) Vol.34 2087 page 1901 year, Chemische Berichte (0009-2940, CHBEAM) Vol.36 987 page 1981 and Collect. Czech. Chemical Communications 5 Vol.3 12 number 31 66 page 1988, Bulletin of the Chemical Society of Japan (0009-2673, BCSJA) Vol.60 3 number 1159 page

Soc. Jpn. 60巻3号1159頁1987年、Synthesis 12巻987頁1981年、Bull. Chem. Soc. Jpn. 64巻3号796頁1991年、Justus Liebigs Ann. Chem. 679巻133頁1961年、J. Org. Chem. USSR 24巻3号449頁1988年、J. Chem. Soc. Chem. Commun. 16巻1127頁1985年、J. Org. Chem. USSR 28巻9号1543頁1992年、Bull. Chem. Soc. Jpn. 60巻7号2667頁1987年、Synth. Commun. 25巻21号3497頁1995年、J. Org. Chem. USSR 28巻9. 2号1543頁1992年、Bull. Chem. Soc. Jpn. 44巻1141頁1971年、J. Amer. Chem. Soc. 19巻562頁1897年。

【0140】本発明に用いる一般式1で表される化合物の添加量には特に制限はないが、 10^{-6} ~1モル/Agモルが好ましく、特に 10^{-4} ~ 10^{-2} モル/Agモルが好ましい。

【0141】本発明に用いる一般式1で表される化合物は感光層でも非感光層でも添加することができる。好ましくは感光層である。また、本発明の一般式1で表される化合物は、有機溶剤に溶かして添加することが好ましい。

【0142】本発明において有機銀塩は還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖（10~30、好ましくは15~25の炭素原子数）の脂肪酸カルボン酸及び含窒素板素環が好ましい。配位子が、4. 0~10. 0の銀イオンに対する総安定定数を有する有機又は無機の銀塩錯体も有用である。好適な銀塩の例は、Research Disclosure第17029及び29963に記載されており、次のものがある：有機酸の塩（例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の塩）；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩（例えば、1-（3-カルボキシプロピル）チオ尿素、1-（3-カルボキシプロピル）-3, 3-ジメチルチオ尿素等）；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体（例えば、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等）、とヒドロキシ置換酸類（例えば、サリチル酸、安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、5, 5-チオジサリチル酸）との反応生成物の銀錯体）；チオン類の銀塩又は錯体（例えば、3-（2-カルボキシエチル）-4-ヒドロキシメチル-4-（チアゾリン-2-チオン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン））、

1987, Synthesis (0039-7881, SYNTBF) Vol.12 987 page 1981 and Bulletin of the Chemical Society of Japan (0009-2673, BCSJA) Vol.64 3 number 796 page 1991, Justus Liebigs Annalen Chemie 67 Vol.9 133 page 1961 and Journal of Organic Chemistry (0022-3263, JOCEAH) USSR Vol.24 3 number 449 page 1988, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (0022-4936, JCCCAT) Vol.16 1127 page 1985 and Journal of Organic Chemistry (0022-3263, JOCEAH) USSR Vol.28 9 number 1543 page 1992, Bulletin of the Chemical Society of Japan (0009-2673, BCSJA) Vol.60 7 number 2667 page 1987, Synthetic Communications (0039-7911, SYNCAV) Vol.25 21 number 3497 page 1995, Journal of Organic Chemistry (0022-3263, JOCEAH) USSR Vol.28 9. 2 number 1543 page 1992, Bulletin of the Chemical Society of Japan (0009-2673, BCSJA) Vol.44 1141 page 1971, Journal of the American Chemical Society (0002-7863, JACSAT) Vol.19 562 page 1897 year.

【0140】There is not especially restriction in addition quantity of compound which is displayed with General Formula 1 which is used for this invention. 10^{-6} to 1 mole / Ag mole is desirable, especially 10^{-4} to 10^{-2} mole / Ag mole is desirable.

【0141】With photosensitive layer and it can add compound which is displayed with the General Formula 1 which is used for this invention with nonphotosensitive layer. It is a preferably photosensitive layer. In addition, as for compound which is displayed with General Formula 1 of the this invention, melting in organic solvent, it is desirable to add.

【0142】Regarding to this invention, organic silver salt is reducible silver source, silver salt of organic acid and hetero organic acid which contain reducible silver ion source, aliphatic carboxylic acid and nitrogen-containing heterocycle of the especially long chain (number of carbon atoms of 10 to 30 and preferably 15 to 25) are desirable. ligand, silver salt complex of organic or inorganic which possesses entire stability constant for the silver ion of 4.0 to 10.0 is useful. Example of preferred silver salt is stated in research Disclosure 17th 029, and 29963 following ones is: salt of organic acid (for example gallic acid, oxalic acid, behenic (docosanoic) acid, stearic acid, arachidic acid, palmitic acid and lauric acid or other salt); carboxyalkyl thiourea salt of silver (Such as for example 1-(3-carboxypropyl) thiourea and 1-(3-carboxypropyl)-3, 3-di methylthio urea); silver complex of the polymer reaction product of aldehyde and hydroxy-substituted aromatic carboxylic acid (for example aldehydes (Such as formaldehyde, acetaldehyde and butyraldehyde), with hydroxy-substituted acid (for example salicylic acid, benzoic acid, 3,5-di hydroxybenzoic acid and 5,5-thio di salicylic acid) with silver complex of reaction product); silver salt or complex of thione (for example 3-(2-carboxyethyl)-4-hydroxymethyl-4-(thiazoline-2-thione, and 3-carboxymethyl-4-

イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1, 2, 4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1, 2, 4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体または塩；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；及びメルカプチド類の銀塩。好ましい銀源はベンヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀である。有機銀塩は好ましくは銀量として4 g/m²以下で含有せしめる。更に好ましくは3 g/m²以下である。

【0143】有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。

【0144】本発明で好ましく用いられる長鎖脂肪酸銀は、脂肪酸銀と脂肪酸の比率が85:15~100:0であることが好ましく、更に好ましくは87:13~95:5である。この比率以下では、必要な濃度を得るための脂肪酸銀の銀量を塗設しようとした場合、D_{min}部の透明性が劣化し、またこれ以上ではカブリ濃度が上昇してしまい、好ましくない。この比率は長鎖脂肪酸銀の粉体100g中の銀量をX線結晶回折により定量し、原料の脂肪酸からの銀化率として算出される。

【0145】本発明の熱現像写真感光材料には、色調剤を添加することが好ましい。好適な色調剤の例はResearch Disclosure第17029号に開示されており、次のものがある。

【0146】イミド類（例えば、フタルイミド）；環状イミド類、ピラゾリン-5-オン類、及びキナゾリノン（例えば、スクシンイミド、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び2, 4-チアゾリジンジオン）；ナフタルイミド類（例えば、N-ヒドロキシ-1, 8-ナフタルイミド）；コバルト錯体（例えば、コバルトのヘキサントリフルオロアセテート）、メルカプタン類（例えば、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール）；N-（アミノメチル）アリールジカルボキシイミド類（例えば、N-（ジメチルアミノメチル）フタルイミド）；ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム（isothiuronium）誘導体及びある種の光漂白剤の組み合わせ（例えば、N, N'-ヘキサメチレン（1-カルバモイル-3, 5-ジメチルピラゾール）、1, 8-（3, 6-ジオキサオクタン）ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）、及び2-（トリプロモメチル

thiazoline-2-thione)), the complex or salt of nitrogen acid and silver which are selected from the imidazole, pyrazole, urazole, 1,2,4-thiazole and 1H-tetrazole, 3-amino-5-benzyl thio-1,2,4-triazole and benzotriazole; saccharin and 5-chloro salicyl aldoxime or other silver salt; silver salt of the and mercaptide. Desirable silver source is silver behenate, silver arachidate and silver stearate. organic silver salt contains with 4 g/m² or less as preferably silver amount. Furthermore it is a preferably 3 g/m² or less.

[0143] Organic silver salt compound is acquired water solubility silver compound and silver and by mixing compound which complexing is done, but correct mixing method, it can use reverse mixing method, the simultaneous mixing method and, kind of controlled double jet method etc which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-127643 number desirably.

[0144] As for long chain aliphatic acid silver salt which is used desirably with this invention, it is undesirable for ratio of aliphatic acid silver salt and aliphatic acid to be 85:15 to 100:0, furthermore it is a preferably 87:13 to 95:5. With this ratio or less, when coating it tries to do silver amount of aliphatic acid silver salt in order to obtain necessary concentration, transparency of D_{min} section deteriorates, in addition above this fog concentration rises, is not desirable. silver amount in powder 100g of long chain aliphatic acid silver salt quantification it does this ratio with the X-ray crystal diffraction, it is calculated as silver conversion ratio from aliphatic acid of starting material.

[0145] It is desirable in thermal developing photographic photo sensitive material of this invention to add colorant. Example of preferred colorant is disclosed in research Disclosure No. 17029, are following ones.

[0146] Imides (for example phthalimide); cyclic imides, pyrazoline-5-on, and quinazolinone (for example succinimide and 3-phenyl-2-pyrazoline-5-on, 1-phenylurazol, quinazoline and 2,4-thiazolidinedione); naphthalimide (for example N-hydroxy-1,8-naphthalimide); cobalt complex (hexamine trifluoroacetate of for example cobalt), mercaptans (for example 3-mercapto-1,2,4-triazole); N-(aminomethyl) aryl dicarboxyimide (for example N-(dimethylamino methyl) phthalimide); block pyrazoles and isothiuronium (isothiuronium) derivative which are done and combination of the photobleach of kind which is (for example N,N'-hexamethylene (1-carbamoyl-3,5-di methyl pyrazole), combination of 1,8-(3,6-di oxa octane) bis (isothiuronium trifluoroacetate), and 2-(tribromo methyl sulfonyl) benzothiazole); merocyanine dye (for example 3-ethyl-5-((3-ethyl-2-benzothiazolinyldene)-1-methyl ethylidene)-1,3-oxazolidine-2-thione-4-on);

スルホニル) ベンゾチアゾールの組み合わせ); メロシ
 アニン染料 (例えば、3-エチル-5-(3-エチル
 -2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデ
 ン)-1, 3-オキサゾリジン-2-チオン-4-オン
); フタラジノン、フタラジノン誘導体又はこれらの誘
 導体の金属塩 (例えば、4-(1-ナフチル) フタラジ
 ノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメチルオキ
 シフタラジノン、及び2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタ
 ラジンジオン); フタラジノンとスルフィン酸誘導体の
 組み合わせ (例えば、6-クロロフタラジノン+ベンゼ
 ンスルフィン酸ナトリウム又は8-メチルフタラジノン
 +p-トリスルホン酸ナトリウム); フタラジン+フタ
 ル酸の組み合わせ; フタラジン (フタラジンの付加物を
 含む) とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2, 3-ナ
 フタレンジカルボン酸又はo-フェニレン酸誘導体及び
 その無水物 (例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、
 4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物)
 から選択される少なくとも1つの化合物との組み合わせ
 ; キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサ
 ジン誘導体; ベンズオキサジン-2, 4-ジオン類 (例
 えば、1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオン);
 ピリミジン類及び不斉-トリアジン類 (例えば、2, 4-
 ジヒドロキシピリミジン)、及びテトラアザペンタレ
 ン誘導体 (例えば、3, 6-ジメルカプト-1, 4-ジ
 フェニル-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラア
 ザペンタレン)。好ましい色調剤としてはフタラジン又
 はフタラジンである。

【0147】本発明の感光層と染料を含有する層のバイ
 ンダーは、水系溶媒 (水溶媒) に可溶又は分散可能なポ
 リマーである。この様なポリマーを用いることによって
 、30重量%以上の水を含有する水溶媒を塗布溶媒に用
 いた感光層の塗設が可能となり、環境面、コスト面で有
 利となり、又特に高湿雰囲気下での保存によるかぶりの
 発生が抑制される。

【0148】ここでいう本発明のポリマーが可溶または
 分散可能である水系溶媒とは、水または水に70wt%
 以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混
 和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、
 エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール
 系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロ
 ソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルム
 アミドなどを挙げることができる。

【0149】なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておら
 ず、いわゆる分散状態で存在している系 (ラテックス)
 の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0150】本発明のポリマーとしては、例えばアクリ
 ル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビ

phthalazinone and phthalazinone derivative or metal salt of
 these derivative (for example 4-(1-naphthyl) phthalazinone ,
 6-chloro phthalazinone , 5,7-di methyl oxy phthalazinone ,
 and 2,3-di hydro - 1,4 - phthalazine dion); Combination of
 phthalazinone and sulfinic acid derivative (for example 6-
 chloro phthalazinone + sodium benzenesulfinate or 8- methyl
 phthalazinone + sodium p-trisulfonate); combination of
 phthalazine + phthalic acid; the phthalazine (adduct of
 phthalazine is included.) with combination with compound of
 at least one which is selected from maleic acid anhydride , and
 phthalic acid , 2,3 - naphthalenedicarboxylic acid or theo -
 phenylene acid derivative and its anhydride (for example
 phthalic acid , 4 - methyl phthalic acid , 4 - nitro phthalic acid
 and tetrachlorophthalic acid anhydride); quinazoline dion,
 benzoxazine and ナjp11jp7キサジン derivative ; benzoxazine -
 2,4-dion (for example 1,3 - benzoxazine - 2,4-dion);
 pyrimidines and asymmetric - triazines (for example 2,4-di
 hydroxypyrimidine), and tetraazapentalene derivative (for
 example 3,6-di mercapto - 1,4-di phenyl - 1H,4H - 2,3a,5,
 6a - tetraazapentalene). It is a phthalazone or a phthalazine
 as desirable colorant.

[0147] Photosensitive layer of this invention and binder of laye
 r which contains the dye are soluble or dispersible polymer in
 aqueous solvent (aqueous solvent). coating of photosensitive
 layer which uses aqueous solvent which contains water of 30
 weight % or more by using this kind of polymer, for application
 solvent becomes possible, becomes profitable with
 environmental aspect and cost aspect, occurrence of fogging in
 addition with retention under especially high humidity
 atmosphere is controlled.

[0148] Aqueous solvent where polymer of this invention refer
 ed to here is soluble or dispersible is something which mixes
 organic solvent of water miscibility of 70 wt% or less to
 the water or water. As organic solvent of water miscibility, for
 example methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol or
 other alcohol, methyl cellosolve, the ethyl cellosolve, butyl
 cellosolve or other cellosolve type, ethyl acetate and
 dimethylformamide etc can be listed.

[0149] Furthermore, polymer is not dissolving in thermodyna
 mic, when it is atype (latex) which exists with so-called
 dispersed form even, here word, aqueous solvent is used.

[0150] As polymer of this invention, for example acrylic resin,
 polyester resin, polyurethane resin, vinyl chloride resin, the

ニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ゴム系樹脂（例えばSBR樹脂やNBR樹脂）、酢酸ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂などがある。

【0151】ポリマーとしては単一のモノマーが重合したホモポリマーでもよいし、2種以上のポリマーが重合したコポリマーでもよい。ポリマーとしては直鎖状のものであっても枝分かれしたものであってもよい。さらにポリマー同士が架橋されているものであってもよい。

【0152】ポリマーの分子量としては重量平均分子量Mwが1000～1000000、好ましくは3000～500000のものが望ましい。分子量が1000未満のものは一般に塗布後の皮膜強度が小さく、感光層のヒビ割れなどの不都合が生ずる場合がある。

【0153】本発明の感光層の主バインダーのポリマーの具体例としては、以下のようなものがある。

【0154】P-1: - (MMA)₅₀ - (EA)₄₅ - (AA)₅ - のラテックス (Mw = 3万)

P-2: - (2EHA)₃₀ - (MMA)₅₀ - (St)₁₅ - (MAA)₅ - のラテックス (Mw = 5万)

P-3: - (BR)₅₀ - (St)₄₇ - (AA)₃ - のラテックス (Mw = 1万)

P-4: - (BR)₄₀ - (DVB)₁₀ - (St)₄₅ - (MAA)₅ - のラテックス (Mw = 5万)

P-5: - (VC)₇₀ - (MMA)₂₅ - (AA)₅ - のラテックス (Mw = 1.5万)

P-6: - (VDC)₆₀ - (MMA)₃₀ - (EA)₅ - (MAA)₅ - のラテックス (Mw = 8万)

上記において、略号は以下に示すモノマーから誘導される構成単位を表し、数値はwt%である。

【0155】MMA: メチルメタクリレート、EA: エチルアクリレート、AA: アクリル酸、2EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート、St: スチレン、MAA: メタクリル酸、BR: ブタジエン、DVB: ジビニルベンゼン、VC: 塩化ビニル、VDC: 塩化ビニリデン

またこのようなポリマーは市販もされていて以下のようなものが利用できる。

【0156】例えばアクリル樹脂としては、セビアンA

vinylidene chloride resin and rubber type resin (for example SBR resin and NBR resin), there is a vinyl acetate resin, a polyolefin resin and a polyvinyl acetal resin etc.

[0151] It is good even with homopolymer which single monomer polymerized as the polymer and, it is good even with copolymer which polymer of 2 kinds or more polymerized. Also it is possible to be something which branch is done in of the straight chain as polymer. Furthermore polymer may be something which crosslinking is done.

[0152] Weight average molecular weight Mw things such as 1000 to 1000000 and preferably 3000 to 500000 is desirable as the molecular weight of polymer. molecular weight as for those under 1000 film strength after applying is small generally, there are times when cracking or other undesirable of photosensitive layer occurs.

[0153] As embodiment of polymer of main binder of photosensitive layer of this invention, like below there is a thing.

[0154] P-1: Latex (Mw=30,000) of - (MMA)₅₀ - (EA)₄₅ - (AA)₅ -

P-2: Latex (Mw=50,000) of - (2EHA)₃₀ - (MMA)₅₀ - (St)₁₅ - (MAA)₅ -

P-3: Latex (Mw=10,000) of - (BR)₅₀ - (St)₄₇ - (AA)₃ -

P-4: Latex (Mw=50,000) of - (BR)₄₀ - (DVB)₁₀ - (St)₄₅ - (MAA)₅ -

P-5: Latex (Mw=15,000) of - (VC)₇₀ - (MMA)₂₅ - (AA)₅ -

P-6: Latex (Mw=80,000) of - (VDC)₆₀ - (MMA)₃₀ - (EA)₅ - (MAA)₅ -

In description above, code displays constituting unit which is induced from the monomer which is shown below, numerical value is wt%.

[0155] MMA: Methyl methacrylate, EA: ethyl acrylate, AA: acrylic acid, 2EHA: 2-ethylhexyl acrylate, St: styrene, MAA: methacrylic acid, BR: butadiene, DVB: divinyl benzene, VC: vinyl chloride and VDC: vinylidene chloride

In addition also marketing being done, like below thing can utilize this kind of polymer.

[0156] As for example acrylic resin, Cevian A-4635, 46583,

—4635、46583、4601 (以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol LX811、814、820、821、857 (以上日本ゼオン(株)製)など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650、611、679、675、525、801、850 (以上大日本インキ化学(株)製)、WD size WHS (イーストマンケミカル製)など、ポリウレタン樹脂としては、HYDRAN AP10、20、30、40、101H、HYDRAN HW301、310、350 (以上大日本インキ化学(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂としては、L502、L513、L123c、L106c、L111、L114 (以上旭化成工業(株)製)など、塩化ビニル樹脂としては、G351、G576 (以上日本ゼオン(株)製)など、ポリオレフィン樹脂としては、ケミパルス-120、S-300、SA-100、A-100、V-100、V-200、V-300 (以上三井石油化学(株)製)などがある。

【0157】本発明のバインダーはこれらのポリマーを単独で用いてもよいし、2種類以上ブレンドして用いてもよい。

【0158】本発明の感光層及び染料層には上記ポリマーを主バインダーとして用いる。ここでいう主バインダーとは「感光層又は染料層の全バインダーの70wt%以上を上記のポリマーが占めている状態」をいう。さらに好ましくは80wt%以上であり、これらのポリマーのみを用いることも好ましい。2種類以上を用いるときは合計量である。

【0159】本発明において感光層及び染料層は塗布液を用いて形成されたものであるが、塗布液用の溶媒は水を30wt%以上含む水溶媒であり、水のほか前記したような水混和性の有機溶媒を含有していてもよく、好ましい水溶媒の例としては、水(100)、水/メタノール系、例えば水(90)/メタノール(10)、水(70)/メタノール(30)、水(60)/メタノール(40)、水(40)/メタノール(60)、水/メタノール/イソプロピルアルコール系、例えば水(80)/メタノール(10)/イソプロピルアルコール(10)、水/ジメチルホルムアミド系、例えば水(95)/ジメチルホルムアミド(5)、水/酢酸エチル系、例えば水(96)/酢酸エチル(4)、水/メタノール/ブチルセロソルブ系、例えば水(80)/メタノール(10)/ブチルセロソルブ(10)などが挙げられる(ただし、数値はwt%を示す)。なかでも、水を70wt%以上含む溶媒であることが好ましい。

【0160】本発明の感光層のバインダーの量は、バインダーと感光性ハロゲン化銀の割合では、重量比で5:1~1500:1が好ましく、10:1~800:1が

4601 (From here top die cell chemical industry Ltd. make), Nipol lux 811, 814, 820, 821, Such as 857 (Or more Nippon Zeon Co. Ltd. (DB 69-054-4911) make), As polyester resin, FINETEX ES650, 611, 679, 675, 525, 801, 850 (Or more Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make), As polyurethane resin such as WD size WHS (Eastman Chemical make), as vinylidene chloride resin such as HYDRAN AP10, 20, 30, 40, 101H and HYDRAN HW301, 310, 350 (Or more Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make), there is a Chemipal S-120, a S-300, a SA-100, a A-100, a V-100, a V-200 and a V-300 (Or more Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037) make) etc, as polyolefin resin such as G351 and G576 (Or more Nippon Zeon Co. Ltd. (DB 69-054-4911) make), as vinyl chloride resin such as L502, L513, L123c, L106c, L111 and L114 (Or more Asahi Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-053-5364) make).

[0157] Binder of this invention it is possible to use these polymer with thealone and, 2 kinds or more blending, it is possible to use.

[0158] It uses above-mentioned polymer to photosensitive layer and dye layer of thethis invention as main binder. Main binder referred to here is "Above-mentioned polymer has occupied 70 wt% or greater of all binder of the photosensitive layer or dye layer state". Furthermore it is a preferably 80 wt% or greater, also it is desirable to use only these polymer. When using 2 kinds or more, it is a total amount.

[0159] Regarding to this invention, photosensitive layer and dye layer are something which was formed making use of coating solution but, As for solvent for coating solution being a aqueous solvent which water 30 wt% or greater is included, to be, organic solvent of kind of water miscibility which before other than water was inscribed containing, good, As example of desirable aqueous solvent, water (100), water/methanol system, the for example water (90)/methanol (10), water (70)/methanol (30), water (60)/methanol (40), the water (40)/methanol (60), water/methanol/isopropyl alcohol and for example water (80)/methanol (10)/isopropyl alcohol (10), water/dimethylformamidesystem, for example water (95)/dimethylformamide (5), water/ethyl acetate system, for example water (96)/ethyl acetate (4), (However, numerical value shows wt%.) where you can list water/methanol/butyl cellosolve type and the for example water (80)/methanol (10)/butyl cellosolve (10) etc. It is desirable even among them to be a solvent which water the 70 wt% or greater is included.

[0160] As for quantity of binder of photosensitive layer of this invention, at ratio of binder and photosensitive silver halide, 5:1 to 1500:1 is desirable with weight ratio, the 10:1 to 800:1 is

より好ましい。また、バインダーと非感光性銀塩の割合では15:1~1:2が好ましく、8:1~1:1の範囲がより好ましい。

【0161】本発明において染料層を別に設ける場合、染料層のバインダー量は、0.01g~10g/m²の量であり、好ましくは0.1~5g/m²である。

【0162】感光材料の最も表面側に塗設される保護層にも同様のバインダーが適用できるが、保護層の好ましいバインダーはゼラチンである。水性の塗布液を用いることにより本発明の光および熱により漂白する染料は安定に層中に微粒子分散体として存在し、露光前に不要な反応を起こし染料が漂白されることがなく、更に含ハロゲン化合物も不要な反応を起こすことなく熱現像感光材料の性能に悪影響を与えない。保護層のバインダー量も0.01g~10g/m²の量であり、好ましくは0.1~5g/m²である。

【0163】本発明においては、両面の保護層にはマット剤を含有することが好ましく、本発明の寸法の繰り返し精度を高めるには、ポリマーマット剤又は無機マット剤を乳剤層側の全バインダーに対し、重量比で0.5~10%含有することが好ましい。

【0164】本発明において用いられるマット剤の材質は、有機物及び無機物のいずれでもよい。例えば、無機物としては、スイステ許第330、158号等に記載のシリカ、仏国特許第1、296、995号等に記載のガラス粉、英国特許第1、173、181号等に記載のアルカリ土類金属又はカドミウム、亜鉛等の炭酸塩、等をマット剤として用いることができる。有機物としては、米国特許第2、322、037号等に記載の澱粉、ベルギー特許第625、451号や英国特許第981、198号等に記載された澱粉誘導体、特公昭44-3643号等に記載のポリビニルアルコール、スイステ許第330、158号等に記載のポリスチレン或いはポリメタクリレート、米国特許第3、079、257号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3、022、169号等に記載されたポリカーボネートの様な有機マット剤を用いることができる。

【0165】マット剤の形状は、定形、不定形どちらでも良いが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。マット剤の大きさはマット剤の体積を球形に換算したときの直径で表される。本発明においてマット剤の粒径とはこの球形換算した直径のことを示すものとする。

【0166】本発明に用いられるマット剤は、平均粒径が0.5μm~10μmであることが好ましく、更に好

more desirable. In addition, at ratio of binder and photo-insensitive silver salt 15:1 to 1:2 is undesirable, range of 8:1 to 1:1 is more desirable.

[0161] Regarding to this invention, when it provides dye layer separately, the binder amount of dye layer is quantity of 0.01g to 10 g/m², is preferably 0.1 to 5 g/m².

[0162] It can apply most to front side of photosensitive material similar binder to also the protective layer which coating is done, but binder where protective layer is desirable is gelatin. By using aqueous paint solution with light and heat of this invention dye which bleaching is done in stability exists in layer as microparticle dispersion, before exposing unnecessary reaction happens and dye are not times when bleaching it is done, does not give adverse effect to performance of the photothermographic material furthermore without also halogen containing compound causing unnecessary reaction. Also binder amount of protective layer is quantity of 0.01g to 10 g/m², is the preferably 0.1 to 5 g/m².

[0163] Regarding to this invention, it is desirable in protective layer of both surfaces to contain matting agent, to raise repetition precision of dimension of the this invention, it is desirable 0.5 to 10 % to contain polymer matting agent or inorganic matting agent with weight ratio vis-a-vis all binder of emulsion side.

[0164]

[0165] Shape of matting agent, fixed form, is good infinite form whichever, but with preferably fixed form, it can use sphere desirably. size of matting agent when converting volume of matting agent to the sphere, is displayed with diameter. Regarding to this invention, particle diameter of matting agent this sphere show the thing of diameter which is converted.

[0166] As for matting agent which is used for this invention, it is desirable for the average particle diameter to be 0.5 μm to 10 μm.

ましくは $1.0 \mu\text{m} \sim 8.0 \mu\text{m}$ である。又、粒子サイズ分布の変動係数としては、50%以下であることが好ましく、更に好ましくは40%以下であり、特に好ましくは30%以下となるマツト剤である。

【0167】ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。

【0168】

$(\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \times 100$

本発明に係るマツト剤は任意の構成層中に含むことができるが、本発明の目的を達成するためには好ましくは感光性層以外の構成層であり、更に好ましくは支持体から見て最も外側の層である。

【0169】本発明に係るマツト剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマツト剤を噴霧する方法を用いてもよい。また複数の種類のマツト剤を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

【0170】本発明の熱現像写真感光材料は支持体の両側上に少なくとも一層の感光性層を有している。支持体の上に感光性層のみを形成しても良いが、感光性層の上に少なくとも一層の非感光性層を形成することが好ましい。感光性層に通過する光の量又は波長分布を制御するためにフィルター層を形成しても良いし、感光性層に染料又は顔料を含ませても良い。感光性層は複数層にしても良く、また階調の調節のため感度を高感層／低感層又は低感層／高感層にしても良い。各種の添加剤は感光性層、非感光性層、又はその他の形成層のいずれに添加しても良い。本発明の熱現像感光材料には例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。

【0171】本発明の、露光後に熱または光によって漂白される染料を有する層は、感光材料を蛍光増感紙に挟んで両面から露光する場合のクロスオーバー光を遮断する目的には、感光層よりも支持体に近い層中に含有するのが好ましい。本発明のクロスオーバー光遮断層に用いられる染料は、画像露光時に熱現像感光層を透過して来る光を該遮断層中の染料により吸収してクロスオーバー光を遮断した後は、熱分解によって或いは加熱現像後の

m , furthermore it is a preferably $1.0 \mu\text{m}$ to $8.0 \mu\text{m}$. As variance of also, particle size distribution, it is desirable to be a 50% or lower, furthermore it is a preferably 40% or lower, it is a matting agent which becomes particularly preferably 30% or lower.

[0167] Here, variance of particle size distribution is value which is displayed with below-mentioned formula.

[0168]

$(\text{Standard deviation of particle diameter}) / (\text{mean value of particle diameter}) \times 100$

To include in constituent layer of option it is possible matting agent which relates to this invention, but in order to achieve objective of this invention, it is a constituent layer other than preferably photosensitive layer, most it is a layer of outside furthermore considered as preferably support.

[0169] Addition method of matting agent which relates to this invention, dispersing in the precoat liquid, may be method which it applies and, after applying the coating solution, before drying ends, making use of method which matting agent the spraying is done it is good. In addition when matting agent of types of plural is added, it is possible to jointly use method of both.

[0170] Thermal developing photographic photosensitive material of this invention has had photosensitive layer of at least one layer on both sides of the support. It is good forming only photosensitive layer on support, but it is desirable at least to form nonphotosensitive layer of 1 layer on photosensitive layer. It is good forming filter layer in order to control quantity or the wavelength distribution of light which is passed in photosensitive layer and, it is good making the dye or pigment photosensitive layer include. photosensitive layer with as multiple layers it is good, in addition for adjusting the gradation sensitivity to high sensitivity layer / low sensitivity layer or low sensitivity layer / high sensitivity layer it is good. photosensitive layer, nonphotosensitive layer, it is good adding various additive to whichever of or other forming layer. In photothermographic material of this invention making use of for example surfactant, antioxidant, the stabilizer, plasticizer, ultraviolet absorber and coating aid etc it is good.

[0171] After exposing this invention as for layer which possesses dye which bleaching is done, putting between photosensitive material to fluorescence sensitized paper, it is undesirable in objective which blocks crossover light when it exposes from both sides with heat or light to contain in layer which is closest support in comparison with photosensitive layer. dye which is used for crossover light shielding layer of this invention absorbing the light which transmits thermal developing

全面露光により光分解され脱色される。

【0172】感光層、保護層及びバックコート層等本発明の感光材料上に必要な各層を塗設する方法に特に制限はなく、従来知られている、エアナイフコーティング、ディップコーティング、バーコーティング、カーテンコーティング、ホッパーコーティングなどの方法を用いることができる。又、これらの層を2層以上同時に塗布してもよい。

【0173】本発明の熱現像感光材料における上記感光層、クロスオーバーカット層、保護層等の各層を塗設する支持体としては、プラスチックフィルム（例えばセルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、セルローストリアセテートフィルム又はポリカーボネートフィルム等）が好ましく、本発明においては2軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルム及びポリエチレンナフタレートフィルムが特に好ましい。支持体の厚みとしては50～300 μ m程度、好ましくは70～180 μ mである。

【0174】本発明の熱現像写真感光材料は常温で安定であるが、露光後高温に加熱することで現像される。加熱温度としては80 $^{\circ}$ C以上200 $^{\circ}$ C以下が好ましく、更に好ましくは100 $^{\circ}$ C以上150 $^{\circ}$ C以下である。加熱温度が80 $^{\circ}$ C以下では短時間で十分な画像濃度が得られず、また200 $^{\circ}$ C以上ではバインダーが溶融し、ローラーへの転写など、画像そのものや搬送性にも悪影響を及ぼし好ましくない。加熱することで有機銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

【0175】本発明において、X線画像形成ユニットとは、本発明の感光材料を、X線照射により像様露光するために、感光層を有する面と蛍光増感紙を密着させてなるものをいう。

photosensitive layer at time of image exposure with the dye in said barrier layer, after it blocked crossover light, photodecomposition is done with thermal decomposition or by entire surface exposure after thermal developing and decoloration is done.

[0172] There is not especially restriction for on photosensitive material of this invention in the method which such as photosensitive layer each layer which coating is done, protective layer or back coating layer is necessary is until recently known, air knife coating, the dip coating, bar coating, curtain coating and hopper coating or other method can be used. 2 layers or more it is possible to apply these layers of also, simultaneously.

[0173] plastic film (Such as for example cellulose acetate film, polyester film, polyethylene terephthalate film, polyethylene naphthalate film, polyamide film, polyimide film, cellulose triacetate film or polycarbonate film) is desirable above-mentioned photosensitive layer in photothermographic material of the this invention, coating is done crossover cut layer and protective layer or other each layer as the support which, regarding to this invention, polyethylene terephthalate film and polyethylene naphthalate film which the biaxial drawing are done especially are desirable. It is a 50 to 300 m extent and a preferably 70 to 180 m as thickness of support.

[0174] Thermal developing photographic photosensitive material of this invention is stability with ambient temperature, but after exposing it is developed by fact that it heats to high temperature. 80 $^{\circ}$ C or higher 200 $^{\circ}$ C or below is desirable as heating temperature, furthermore it is a preferably 100 $^{\circ}$ C or higher 150 $^{\circ}$ C or below. heating temperature with 80 $^{\circ}$ C or below sufficient image density is not acquired with short time, in addition with 200 $^{\circ}$ C or higher binder melts, causes adverse effect, image itself such as copying to roller and and to also transport property is not desirable. silver is formed by fact that it heats organic silver salt (It functions as oxidant.) with via the redox reaction with reducing agent. This redox reaction is promoted by catalysis of latent image which with exposure occurs in silver halide. silver which is formed with reaction of organic silver salt in exposed region offers black image, this forms unexposed region and contrast, can do the formation of image. It advances this reaction process, with thing forming which supplies the water or other processing solution from outside.

[0175] Regarding to this invention, X-ray image formation unit, with X-ray lighting image exposure to do the photosensitive material of this invention, in order, sticking surface and fluorescence sensitized paper which possess photosensitive layer, thing which becomes it means.

【0176】医療用X線ラジオグラフィーに本発明の熱現像写真感光材料を適用する場合には、例えば透過性放射線照射によって近紫外光乃至可視光を発生する蛍光体を主成分とする蛍光増感紙が用いられる。これを本発明の乳剤を両面に塗布してなる感光材料両面に密着し露光する。ここでいう、透過性放射線とは、高エネルギーの電磁波であってX線及びγ線を意味する。本発明において、蛍光増感紙に用いられる好ましい蛍光体としては、以下に示すものが挙げられる。

【0177】タングステン酸塩系蛍光体 (CaWO_4 , MgWO_4 , $\text{CaWO}_4:\text{Pb}$ 等)、テルビウム賦活希土類硫酸化物系蛍光体 ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Tb}$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Tb}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Tb}$, (Y , Gd) $_2\text{O}_3\text{S}:\text{Tb}$, (Y , Gd) $_2\text{O}_3\text{S}:\text{Tb}$, Tm 等)、テルビウム賦活希土類燐酸塩系蛍光体 ($\text{YPO}_4:\text{Tb}$, $\text{GdPO}_4:\text{Tb}$, $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ 等)、テルビウム賦活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体 ($\text{LaOBr}:\text{Tb}$, $\text{LaOBr}:\text{Tb}$, Tm , $\text{LaOCl}:\text{Tb}$, $\text{LaOCl}:\text{Tb}$, Tm , $\text{LaOBr}:\text{Tb}$, $\text{GdOBr}:\text{Tb}$, $\text{GdOCl}:\text{Tb}$ 等)、ツリウム賦活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体 ($\text{LaOBr}:\text{Tm}$, $\text{LaOCl}:\text{Tm}$ 等)、硫酸バリウム系蛍光体 ($\text{BaSO}_4:\text{Pb}$, $\text{BaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$, (Ba , Sr) $\text{SO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 等)、2価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属燐酸塩系蛍光体 ($(\text{Ba}_2\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$, ($\text{Ba}_2\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 等)、2価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体 ($\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$, Tb , $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$, Tb , $\text{BaF}_2\cdot\text{BaCl}\cdot\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$, (Ba , Mg) $\text{F}_2\cdot\text{BaCl}\cdot\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ 等)、沃化物系蛍光体 ($\text{CsI}:\text{Na}$, $\text{CsI}:\text{TI}$, NaI , $\text{KI}:\text{TI}$ 等)、硫化物系蛍光体 ($\text{ZnS}:\text{Ag}$ (Zn , Cd) $\text{S}:\text{Ag}$, (Zn , Cd) $\text{S}:\text{Cu}$, (Zn , Cd) $\text{S}:\text{Cu}$, Al 等)、燐酸ハフニウム系蛍光体 ($\text{HfP}_2\text{O}_7:\text{Cu}$ 等)、但し本発明に用いられる蛍光体はこれらに限定されるものではなく、放射線の照射によって可視又は近紫外領域の発光を示す蛍光体であれば使用できる。

【0178】本発明で用いる蛍光増感紙は、傾斜粒徑構造で蛍光体を充填することが好ましい。特に表面保護層側に大粒徑の蛍光体粒子を塗布し、支持体側に小粒徑の蛍光体粒子を塗布することが好ましく、小粒徑のものは0.5~2.0μmで、大粒徑のものは10~30μmの範囲が好ましい。

【0179】以下、蛍光増感紙の好ましい製法について述べる。

[0176] When thermal developing photographic photosensitive material of this invention is applied to medical X-ray radiography, it can use the fluorescence sensitized paper which designates phosphor which generates near ultraviolet to visible light due to the for example transmitted radiation exposure as main component. This applying emulsion of this invention to both sides, it sticks to the photosensitive material both sides which becomes and exposes. You say here, transmission radiation, being a electromagnetic wave of high energy, it means the X-ray and -ray. Regarding to this invention, you can list those which it shows below the as desirable phosphor where it is used for fluorescence sensitized paper.

[0177] Tungstate phosphor (Such as CaWO_4 , MgWO_4 and $\text{CaWO}_4:\text{Pb}$), terbium activation rare earth acid sulfide-based phosphor ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Tb}$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Tb}$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Tb}$, (Y , Gd) $_2\text{O}_3\text{S}:\text{Tb}$, (Y , Gd) $_2\text{O}_3\text{S}:\text{Tb}$, Tm etc), terbium activation rare earth phosphate phosphor (Such as $\text{YPO}_4:\text{Tb}$, $\text{GdPO}_4:\text{Tb}$ and $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$), terbium activation rare earth oxyhalide phosphor (Such as $\text{LaOBr}:\text{Tb}$, $\text{LaOBr}:\text{Tb}$, Tm , $\text{LaOCl}:\text{Tb}$, $\text{LaOCl}:\text{Tb}$, Tm , $\text{LaOBr}:\text{Tb}$, $\text{GdOBr}:\text{Tb}$ and $\text{GdOCl}:\text{Tb}$), thulium activation rare earth oxyhalide phosphor (Such as $\text{LaOBr}:\text{Tm}$ and $\text{LaOCl}:\text{Tm}$), barium sulfate phosphor ($\text{BaSO}_4:\text{Pb}$, $\text{BaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$, (Ba , Sr) $\text{SO}_4:\text{Eu}^{2+}$ etc), europium-activated alkaline earth metal phosphate phosphor of dibasic ((Ba_2PO_4) $_2:\text{Eu}^{2+}$, (Ba_2PO_4) $_2:\text{Eu}^{2+}$ etc), europium-activated alkaline earth metal fluoridation halide compound phosphor of dibasic ($\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$, Such as $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ is limited in these, $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$, Tb , $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$, Tb , $\text{BaF}_2\cdot\text{BaCl}\cdot\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ and (Ba , Mg) $\text{F}_2\cdot\text{BaCl}\cdot\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$), the iodide phosphor (Such as $\text{CsI}:\text{Na}$, $\text{CsI}:\text{TI}$, NaI and $\text{KI}:\text{TI}$), sulfide-based phosphor ($\text{ZnS}:\text{Ag}$ (Zn , Cd) $\text{S}:\text{Ag}$, (Zn , Cd) $\text{S}:\text{Cu}$ and (Zn , Cd) $\text{S}:\text{Cu}$, Al etc) and the phosphoric acid hafnium phosphor (Such as $\text{HfP}_2\text{O}_7:\text{Cu}$), however phosphor which is used for this invention is not and something which is phosphor which shows light emission of the visible or near ultraviolet region with lighting of radiation, you can use.

[0178] As for fluorescence sensitized paper which is used with this invention, phosphor it is desirable with inclined particle diameter construction to be filled. Especially, phosphor particle of large particle diameter is applied on surface-protecting layer side, it is desirable to apply phosphor particle of small grain size to support side, as for those of small grain size with 0.5 to 2.0 μm, as for those of large particle diameter range of the 10 to 30 μm is desirable.

[0179] You express below, concerning production method where a fluorescence sensitized paper is desirable.

【0180】結合剤と蛍光体とからなる蛍光体シートを形成する工程

前記蛍光体シートを支持体上に載せ、前記結合剤の軟化温度もしくは融点以上の温度で、圧縮しながら前記蛍光体シートを支持体に接着する工程で製造するのが好ましい。

【0181】の蛍光増感紙の蛍光体層となる蛍光体シートは、結合剤溶液中に蛍光体を均一に分散せしめた塗布液を蛍光体シート形成用の仮支持体上に塗布し、乾燥した後、仮支持体から剥離することで製造できる。即ち、まず適当な有機溶媒中に、結合剤と蛍光体粒子を添加し、攪拌混合して結合剤中に蛍光体が均一に分散した塗布液を調製する。

【0182】結合剤としては、軟化温度又は融点が30℃～150℃の熱可塑性エラストマーを単独、或いは他のバインダーと共に用いる。熱可塑性エラストマーは常温で弾力を持ち、加熱されると流動性を持つようになるので、圧縮の際の圧力による蛍光体の破損を防止することができる。熱可塑性エラストマーの例としては、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリブタジエン、エチレン酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、天然ゴム、フッ素ゴム、ポリイソブレン、塩素化ポリエチレン、スチレン-ブタジエンゴム及びシリコンゴムからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性エラストマーが挙げられる。結合剤における熱可塑性樹脂の混合比は、10重量%以上、100重量%以下であればよいが、結合剤はなるべく多くの熱可塑性エラストマー、特に100重量%の熱可塑性エラストマーからなっていることが好ましい。

【0183】塗布液調製用の溶剤の例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノールなどの低級アルコール、メチレンクロライド、エチレンクロライドなどの塩素原子含有炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの低級脂肪酸と低級アルコールとのエステル、ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエステル、エチレングリコールモノメチルエステルなどのエーテル及びそれらの混合物を挙げることができる。

【0184】塗布液における結合剤と蛍光体の混合比は、目的とする蛍光増感紙の特性、蛍光体の種類などにより異なるが、一般には結合剤と蛍光体の混合比は1:1乃至1:100(重量比)の範囲から選ばれ、特に1:8乃至1:40(重量比)の範囲から選ぶのが好ましい。

[0180] Phosphor sheet which consists of binder and phosphor is formed the step

While placing aforementioned phosphor sheet on support, compressing with the softening temperature of aforementioned binder or temperature of melting point or higher, it is desirable to produce with step which glues aforementioned phosphor sheet to support.

[0181] Phosphor sheet which becomes phosphor layer of fluorescence sensitized paper can apply coating solution which disperses phosphor to uniform in binder solution on temporary support of the phosphor sheet forming, after drying, can produce by fact that it peels off from temporary support. Namely, first in suitable organic solvent, it adds binder and phosphor particle, it agitates mixes and it manufactures coating solution which phosphor disperses to uniform in binder.

[0182] As binder, softening temperature or melting point with alone or other binder uses thermoplastic elastomer of 30 °C to 150 °C. Because thermoplastic elastomer with ambient temperature when it is heated with suppleness, reaches point where it has fluidity, case of compression the breakage of phosphor due to pressure can be prevented. As example of thermoplastic elastomer, you can list thermoplastic elastomer of at least 1 kind which is chosen from group which consists of polystyrene, polyolefin, the polyurethane, polyester, polyamide, polybutadiene, ethylene vinyl acetate, polyvinyl chloride, the natural rubber, fluororubber, polyisoprene, chlorinated polyethylene, styrene-butadiene rubber and silicone rubber. If proportion of thermoplastic resin in binder, a 10 weight % or more and a 100 wt% or less it should have been, but as for binder it is desirable many thermoplastic elastomer, to have consisted of thermoplastic elastomer of especially 100 weight % if possible.

[0183] As example of solvent for coating liquid preparation, ester of methanol, the ethanol, n-propanol, n-butanol or other lower alcohol, methylene chloride, ethylene chloride or other chlorine atom-containing hydrocarbon, acetone, the methylethylketone, methyl isobutyl ketone or other ketone, methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate or other lower aliphatic acid and lower alcohol, the dioxane, ethyleneglycol mono ethyl ester, ethyleneglycol mono methyl ester or other ether and mixture of those can be listed.

[0184] Proportion of binder and phosphor in coating solution differs depending upon characteristic of fluorescence sensitized paper which is made objective and types etc of phosphor, but as for proportion of binder and phosphor it is chosen generally from range of 1:1 to 1:100 (weight ratio), it is desirable to choose from range of especially 1:8 to 1:40 (weight ratio).

【0185】なお、塗布液には塗布液中における蛍光体の分散性を向上させるための分散剤、又は形成後の蛍光体層中における結合剤と蛍光体との間の結合力を向上させるための可塑剤など種々の添加剤が混合されてもよい。

【0186】分散剤の例としては、フタル酸、ステアリン酸、カブロン酸、親油性界面活性剤などを挙げることができる。

【0187】可塑剤の例としては、燐酸トリフェニール、燐酸トリクレジル、燐酸ジフェニール等の燐酸エステル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジメトキシエチル等のフタル酸エステル、グリコール酸エチルフタルエチル、グリコール酸ブチルフタルブチル等のグリコール酸エステル、トリエチレングリコールとアジピン酸とのポリエステル、ジエチレングリコールと琥珀酸とのポリエステル等のポリエチレングリコールと脂肪族二塩基酸とのポリエステル等を挙げることができる。

【0188】上記のようにして調製された蛍光体と結合剤とを含有する塗布液を、シート形成用の仮支持体の表面に均一に塗布することにより塗布液の塗膜を形成する。

【0189】この塗布手段としては、例えばドクターブレード、ロールコータ、ナイフコータなどを用いることにより行うことができる。

【0190】仮支持体としては、例えばガラス、ウール、コットン、紙、金属などの種々の素材から作られたものが使用され得るが、情報記録材料としての取り扱い上可撓性のあるシート或いはロールに加工できるものが好ましい。この点から、例えばセルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、トリアセテートフィルム、ポリカーボネートフィルム等のプラスチックフィルム、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔などの金属シート、一般紙及び例えば写真用原紙、コート紙、もしくはアート紙のような印刷用原紙、バライタ紙、レジンコート紙、ベルギー特許第784,615号明細書に記載されているようなポリサッカライド等でサイジングされた紙、二酸化チタンなどの顔料を含むピグメント紙、ポリビニールアルコールでサイジングした紙等の加工紙が特に好ましい。

【0191】仮支持体上に蛍光体層形成用塗布液を塗布し乾燥した後、仮支持体から剥離して蛍光増感紙の蛍光体層となる蛍光体シートとする。従って仮支持体の表面は、予め剥離剤を塗布しておき、形成された蛍光体シートが仮支持体から剥離し易い状態にしておくのが好ましい。

[0185] Furthermore, in coating solution dispersivity of phosphor in in coating solution the dispersant in order to improve, such as or binder and plasticizer in the phosphor layer after forming in order to improve various additive may be mixed the bonding force with phosphor.

[0186] As example of dispersant, phthalic acid, stearic acid, caproic acid and lipophilic surfactant etc can be listed.

[0187] As example of plasticizer, polyester of phosphoric acid tri phenyl, tricresyl phosphate, phosphoric acid biphenyl or other phosphate ester, the diethyl phthalate, phthalic acid dimethoxy ethyl or other phthalic acid ester, ethyl glycolate cover jp11 ethyl, butyl glycolate cover jp11 butyl or other glycolic acid ester, triethylene glycol and adipic acid, of diethylene glycol and polyester etc of succinic acid polyester or other polyethylene glycol and aliphatic dibasic acid can be listed.

[0188] Coating of coating solution is formed coating solution which contains with the phosphor and binder which are manufactured as description above, by applying to uniform in surface of temporary support for sheet forming.

[0189] As this coating means, it is possible to do by using for example doctor blade, roll coater and the knife coater etc.

[0190] As temporary support, those which were made from for example glass, wool, the cotton, paper and metal or other various material can be used, but as information recording material those which can be processed in sheet or roll which has flexibility on handling are desirable. From this point, stock for printing like for example cellulose acetate film, polyester film, polyethylene terephthalate film, the polyamide film, polyimide film, triacetate film, polycarbonate film or other plastic film, aluminum foil, aluminum alloy foil or other metal sheet, the general paper and for example photograph stock, coated paper, or art paper, paper or other treated paper which with such as baryta paper sizing is done, resin coated paper and, kind of poly saccharide which is stated in Belgian Patent No. 784,615 specification especially is desirable with pigment paper and polyvinyl alcohol which include paper and titanium dioxide or other pigment which sizing are done.

[0191] It applies phosphor layer forming coating solution on temporary support and after drying, peeling off from the temporary support, it makes phosphor sheet which becomes phosphor layer of fluorescence sensitized paper. Therefore surface of temporary support applies stripping agent beforehand, it is desirable to make state where phosphor sheet which was formed is easy to peel off from temporary support.

【0192】について説明する。上記により形成された蛍光体をセットするためのシートを用意する。この支持体は前記仮支持体で挙げた材料から任意に選ぶことができる。

【0193】蛍光増感紙は、支持体と蛍光体層の結合を強化するため支持体表面にゼラチンなどの高分子物質を塗布して接着性を付与する下塗り層を設けたり、感度、画質（鮮鋭性、粒状性）を向上せしめるために二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収物質からなる光吸収層などが設けられてよい。

【0194】本発明に用いる蛍光増感紙においても、これら各種の層を設けることができ、それらの構成は所望の蛍光増感紙の目的、用途等に応じて任意に選択することができる。

【0195】によって得られた蛍光体シートを支持体上に載せ、結合剤の軟化温度又は融点以上の温度で圧縮しながら蛍光体シートとを支持体上に接着する。

【0196】このようにして、蛍光体シート支持体上に予め固定することなく圧着する方法を利用することによりシートを薄く押し広げることができ、蛍光体の損傷を防ぐだけでなく、シートを固定して加圧する場合に比較して同じ圧力でも高い蛍光体充填率を得ることができる。

【0197】圧縮処理のために用いられる圧縮装置の例としては、カレンダーロール、ホットプレスなど一般的に知られているものを挙げることができる。例えばカレンダーロールによる圧縮処理は、支持体上によって得た蛍光体シートを載せ、結合剤の軟化温度又は融点以上に加熱したローラの間を一定の速度で通過させることにより行われる。圧縮の際の圧力は、 50 kg/cm^2 以上であるのが好ましい。

【0198】通常、蛍光増感紙は、前述した支持体に接する側と反対側の蛍光体層の表面に、蛍光体層を物理的、化学的に保護するための透明な保護膜が設けられる。このような透明保護膜は、本発明の蛍光増感紙についても設置することが好ましい。保護膜の膜厚は一般に $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にある。

【0199】透明保護層は例えば酢酸セルロース、ニトロセルロースなどのセルロース誘導体、或いはポリメチ

[0192] You explain concerning sheet in order to set phosphor which was formed by description above is prepared. From material which is listed with aforementioned temporary support to choose in option it is possible this support.

[0193] Fluorescence sensitized paper, in order to strengthen connection of support and the phosphor layer, applying gelatin or other polymeric substance to support surface provides undercoating which grants the adhesiveness, light reflecting layer which consists of titanium dioxide or other light-reflecting substance in order to improve, or light-absorbing layer etc which consists of carbon black or other light absorption substance may be provided sensitivity and image quality (sharpness and granularity).

[0194] Regarding fluorescence sensitized paper which is used for this invention, it is possible, it can select those constitution to provide these various layers, in the option according to objective and application etc of desired fluorescence sensitized paper.

[0195] While placing phosphor sheet which is acquired with on support, to the softening temperature of binder or compressing with temperature of melting point or higher on the support it glues with phosphor sheet.

[0196] This way, without locking beforehand on phosphor sheet support it can acquire the high phosphor fill factor even with same pressure by comparison with case which it is possible, to expand sheet thin, by utilizing method which the pressure bonding is done not only preventing damage of phosphor, locking the sheet, it pressurizes.

[0197] calendering roll and hot press etc those which are known generally can be listed as example of compressor which is used because of compression. compression due to for example calendering roll with on support, is acquired places the phosphor sheet which is done by passing between roll which is heated to the softening temperature or melting point or higher of binder with fixed rate. Case of compression as for pressure, it is desirable to be 50 kg/cm^2 or greater.

[0198] Usually, as for fluorescence sensitized paper, side which touches to support which is mentioned earlier and in surface of phosphor layer of opposing side, it can provide transparent protective film in order to protect phosphor layer in physical and the chemical. As for this kind of transparent protective film, concerning fluorescence sensitized paper of this invention it is desirable to install. As for film thickness of protective film there is generally a range of 0.1 to $20 \mu\text{m}$.

[0199] Melting for example cellulose acetate, nitrocellulose or other cellulose derivative or polymethylmethacrylate,

ルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマーなどの合成高分子物質を適当な溶剤に溶解して調製した溶液を蛍光体層の表面に塗布する方法により形成することができる。

【0200】或いはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミドなどからなるプラスチックシート、及び透明なガラス板などの保護膜形成用シートを別に調製して蛍光体層の表面に適当な接着剤を用いて接着するなどの方法で形成することができる。

【0201】本発明において、蛍光増感紙で用いられる保護層としては、特に有機溶媒に可溶性の弗素系樹脂を含む塗布膜により形成された膜が好ましい。弗素系樹脂とは、弗素を含むオレフィン（フルオロオレフィン）の重合体、もしくは弗素を含むオレフィンを共重合体成分として含む共重合体をいう。弗素系樹脂の塗布膜により形成された膜は架橋されていてもよい。弗素系樹脂による保護膜は、他の材料やX線フィルムなどの接触時にフィルムなどから出る可塑性などの汚れが保護膜内部に染み込みにくいので、拭き取りなどによって容易に汚れを除去することができる利点がある。

【0202】保護膜形成材料としては、有機溶媒可溶性弗素系樹脂を用いる場合も、この樹脂を適当な溶媒に溶解して調製した。即ち、保護膜は有機溶媒可溶性の弗素系樹脂を含有する保護膜形成材料塗布液をドクターブレードなどを用いて蛍光体層表面に均一に塗布し、これを乾燥することで形成する。この保護膜の形成は同時重層塗布によって蛍光体の形成と同時に行われてよい。

【0203】弗素系樹脂としては、弗素を含むオレフィン（フルオロオレフィン）の重合体もしくは弗素を含むオレフィンを共重合体成分として含む共重合体で、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリ弗化エチレン、ポリ弗化ビニル、ポリ弗化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体及びフルオロオレフィン-ビニルエーテル共重合体などを例として挙げるることができる。

【0204】弗素系樹脂は、一般に有機溶媒に不溶であるがフルオロオレフィンを共重合体成分として含む共重合体は、共重合するフルオロオレフィン以外の構成単位によって有機溶媒可溶性になるため、該樹脂を適当な溶媒に溶解して調製した溶液を蛍光体層上に塗布し、乾燥

polyethylene terephthalate, poly vinyl butyral, the poly(vinyl formal), polycarbonate, polyvinyl acetate and vinyl chloride * vinyl acetate copolymer or other synthetic polymeric substance in suitable solvent, it can form the transparent protective layer with method which applies solution which it manufacture to surface of phosphor layer.

[0200] Or manufacturing plastic sheet, and sheet for transparent glass sheet or other protective film formation which consist of polyethylene terephthalate, polyethylene naphthalate, polyethylene, poly vinylidene chloride and the polyamide etc separately, it can form with or other method which it glues to the surface of phosphor layer making use of suitable adhesive.

[0201] Regarding to this invention, membrane which was formed by coated film which includes fluoro resin of soluble in especially organic solvent as protective layer which is used with fluorescence sensitized paper, is desirable. fluoro resin is copolymer which includes polymer of olefin (fluoroolefin) which includes fluorine, or olefin which includes fluorine as the copolymer component. membrane which was formed by coated film of fluoro resin may be done the crosslinking. Because as for protective film due to fluoro resin, plasticizer or other soiling which comes out of other material and film etc at time of X-ray film or other contact stain penetration is difficult in protective film inside, there is a benefit which can remove soiling easily with wiping etc.

[0202] As protective film forming material charge, when organic solvent solubility fluoro resin is used, melting this resin in the suitable solvent, it manufactured. Namely, protective film forming material charge coating solution which contains fluoro resin of organic solvent solubility it applies protective film to uniform in phosphor layer surface making use of the doctor blade, etc it forms by fact that this is dried. Formation of this protective film may be done simultaneously with formation of phosphor by simultaneous double layer coating.

[0203] As fluoro resin, with copolymer which includes polymer of olefin (fluoroolefin) which includes fluorine or olefin which includes fluorine as the copolymer component, you can list polytetrafluoroethylene, poly chlorotrifluoroethylene, polyethylene fluoride, poly vinyl fluoride, the polyvinylidene fluoride, tetrafluoroethylene - hexafluoropropylene copolymer and fluoro olefin - vinyl ether copolymer etc as example.

[0204] Fluoro resin is insoluble generally in organic solvent, but copolymer which includes fluoroolefin as copolymer component because it becomes organic solvent solubility depending upon constituting unit other than fluoroolefin which is copolymerized, melting said resin in suitable solvent, applies

することで容易に保護層を形成することができる。このような共重合体の例としては、フルオロオレフィンビニルエーテル共重合体を挙げるができる。また、ポリテトラフルオロエチレン及びその変性体もパーフルオロ溶媒のような適当な弗素系有機溶媒に対して可溶性であるので、上記フルオロオレフィンを共重合体成分として含む共重合体と同様に塗布によって保護膜を形成することができる。

【0205】保護膜は弗素系樹脂以外の樹脂が含まれていてもよく、架橋剤、硬膜剤、黄変防止剤などが含まれてもよい。しかしながら、前記した目的を充分達成するためには、保護膜中に弗素系樹脂の含有量は30重量%以上であることが好ましく、更に好ましくは50重量%以上、最も好ましくは70重量%以上である。

【0206】保護膜に含まれる弗素系樹脂以外の樹脂としては、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル樹脂、セルロース誘導体、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル、エポキシ樹脂などを挙げるができる。

【0207】また、本発明で用いられる蛍光増感紙の保護膜は、ポリシロキサン骨格含有オリゴマーもしくはパーフルオロアルキル基含有オリゴマーの何れか一方、或いは両方を含む塗布膜から形成してもよい。

【0208】ポリシロキサン骨格含有オリゴマーは、例えばジメチルポリシロキサン骨格を有するものであり、少なくとも一つの官能基、例えば水酸基を有するものであることが好ましく、また分子量500～100000の範囲にあることが好ましい。特に分子量が1000～100000の範囲になることが好ましく、更に好ましくは3000～100000の範囲である。また、パーフルオロアルキル基、例えばテトラフルオロエチレン基などを含有するオリゴマーは、分子中に少なくとも一つの官能基、例えば水酸基を含むものであることが望ましく、分子量500～100000の範囲にあることが好ましい。特に分子量は1000～100000の範囲にあることが好ましい。

【0209】オリゴマーに官能基が含まれているものを用いれば、保護膜形成時にオリゴマーと保護層膜形成樹脂との間で架橋反応が発生し、オリゴマーが膜形成樹脂の分子構造に取り入れられるため、蛍光増感紙の長期の繰り返し使用、或いは保護膜表面のクリーニングなどの操作によってもオリゴマーが保護膜から取り去られることがなく、オリゴマーの添加効果が長期にわたり有効となるため、官能基を有するオリゴマーの使用が有利である。オリゴマーは、保護膜中に0.01～10重量%の

solution which it manufactures on phosphor layer, it can form protective layer easily by fact that it dries. As example of this kind of copolymer, fluoroolefin-vinyl ether copolymer can be listed. In addition, because it is a soluble vis-a-vis suitable fluorine-based organic solvent also polytetrafluoroethylene and its modified resin like perfluoro solvent, protective film can be formed the above-mentioned fluoroolefin as copolymer component with application in same way as the copolymer which it includes.

[0205] Protective film may be included resin other than fluororesin, crosslinking agent, the film hardener and prevention of yellowing agent etc may be included. But, in order before satisfactory to achieve objective which was inscribed, as for content of fluororesin it is desirable in protective film to be a 30 weight % or more, furthermore it is a preferably 50 weight % or more and a most preferably 70 weight % or more.

[0206] polyurethane resin, polyacrylic resin, cellulose derivative, polymethylmethacrylate, polyester and epoxy resin etc can be listed as resin other than fluororesin which is included in protective film

[0207] In addition, either of polysiloxane backbone-containing oligomer or perfluoroalkyl group-containing oligomer on one hand, or it is possible to form protective film of fluorescence sensitized paper which is used with this invention, from coated film which includes both.

[0208] Polysiloxane backbone-containing oligomer is something which possesses for example dimethyl polysiloxane skeleton, functional group of the at least one, it is desirable to be something which possesses for example hydroxy group it is desirable in addition to be range of molecular weight 500 to 100000. Especially, it is desirable for molecular weight to become range of the 1000 to 100000, furthermore it is a range of preferably 3000 to 10000. In addition, as for oligomer which contains perfluoroalkyl group and for example tetrafluoroethylene basis etc, functional group of at least one, it is desirable in molecule to be something which includes for example hydroxy group it is desirable to be range of the molecular weight 500 to 100000. As for especially molecular weight it is desirable to be range of 1000 to 100000.

[0209] Those where functional group is included in oligomer we use, At time of protective film formation crosslinking reaction occurs with oligomer and protective layer film formation resin, Because it can adopt to molecular structure of film formation resin oligomer, there are not times when oligomer is removed from protective film with repetitive use of the long period of fluorescence sensitized paper, or cleaning or other operation of protective film surface, because the addition effect of oligomer it becomes effective over long period, use of the oligomer which

量で含まれていることが好ましく、特に0.1～2重量%含まれていることが好ましい。

【0210】保護層中には、パーフルオロオレフィン樹脂粉末もしくはシリコン樹脂粉末が含まれてもよい。パーフルオロオレフィン樹脂粉末、もしくはシリコン樹脂粉末としては、平均粒径0.1～10 μ mの範囲にあるものが好ましく、特に好ましくは平均粒径0.3～5 μ mの範囲である。これらのパーフルオロオレフィン樹脂粉末もしくはシリコン樹脂粉末は、保護膜中に保護膜重量当たり0.5～30重量%の量で含まれていることが好ましく、更に2～20重量%の量で含まれるのが好ましく、最も好ましくは5～15重量%の量である。

【0211】蛍光増感紙の保護膜は、蛍光体層上に塗布形成された厚さ5 μ m以下の透明な合成樹脂層であることが好ましい。このような薄い保護層を用いることにより、蛍光増感紙の蛍光体からハロゲン化銀乳剤までの距離が短くなるため、得られるX線画像の鮮鋭度の向上に寄与することになる。

【0212】本発明で言う蛍光体の充填率は、蛍光増感紙の保護層を剥離除去し、メチルエチルケトンを用いて蛍光体層を溶出し、濾過、乾燥し電気炉を使って600 $^{\circ}$ C 1時間焼成して表面の樹脂を除去した蛍光体の重量をOg、蛍光体層膜厚をPcm、溶出に使用したスクリーン面積Qcm²、蛍光体密度をRg/cm³としたとき

$$\text{蛍光体充填率} = [O \div (P \times Q \times R)] \times 100$$

によって計算した値をいう。

【0213】本発明においては、固有濾過がアルミニウム2.2mmに相当する、X線発生装置でのX線エネルギーが80kVpのX線に対して45%以上、更には50%以上の吸収量を示す蛍光増感紙を使用することが好ましい。蛍光増感紙のX線吸収量は以下の方法で測定できる。

【0214】三相の電力供給で80kVpで運転されるタングステン・ターゲット管から生じたX線を、厚さ3mmのアルミニウム板を透過させ、ターゲット管のタングステン・アノードから200cmの位置に固定した試料の蛍光増感紙に到達させ、次いでその蛍光増感紙を透過したX線の量を、蛍光増感紙の蛍光体層から50cm後の位置で電離型線量計を用いて測定し、X線の吸収量

possesses functional group is profitable. As for oligomer, it is desirable in protective film to be included at the quantity of 0.01 to 10 wt%, especially 0.1 to 2 wt% it is desirable to be included.

[0210] perfluoroolefin resin powder or silicon resin powder may be included in protective layer. As perfluoroolefin resin powder, or silicon resin powder, those which is range of average particle diameter 0.1 to 10 μ m are desirable, it is a range of particularly preferably average particle diameter 0.3 to 5 μ m. As for these perfluoroolefin resin powder or silicon resin powder, it is desirable in protective film to be included at quantity of protective film per weight 0.5 to 30 weight%, furthermore it is desirable to be included at quantity of 2 to 20 weight%, it is a quantity of the most preferably 5 to 15 weight%.

[0211] As for protective film of fluorescence sensitized paper, it is desirable on phosphor layer to be a transparent synthetic resin layer of thickness 5 μ m or less which coating formation is done. Because distance to silver halide emulsion becomes short from phosphor of the fluorescence sensitized paper by using this kind of thin protective layer, it means to contribute to improvement of sharpness of X-ray image which is acquired.

[0212] Fill factor of phosphor as it is called in this invention stripping and removal doing the protective layer of fluorescence sensitized paper, liquating phosphor layer making use of methylethylketone, filtering, drying and using electric furnace and 600 $^{\circ}$ C 1 hour calcining the weight of phosphor which removes resin of surface screen surface product Q cm² which uses Og and phosphor layer film thickness for P cm and liquation, it designated phosphor density as R g/cm³ time

$$\text{Phosphor fill factor} = (O \div (P \times Q \times R)) \times 100$$

It is value which was calculated with.

[0213] Regarding to this invention, peculiar filtration is suitable to aluminum 2.2 mm, the X-ray energy with x-ray generator 45% or higher, furthermore it is desirable vis-a-vis the X-ray of 80 kVp to use fluorescence sensitized paper which shows absorbed amount of the 50% or higher. It can measure X-ray absorbed amount of fluorescence sensitized paper with method below.

[0214] It occurs from tungsten * target tube which with electric power supply of three-phase is driven with 80 kVp X-ray which, Transmitted aluminum sheet of thickness 3 mm, arriving in fluorescence sensitized paper of the sample which from tungsten * anode of target tube it locks in position of the 200 cm, from phosphor layer of fluorescence sensitized paper it measures quantity of the X-ray which next transmitted fluorescence

を求める。なお、基準としては蛍光増感紙を透過させないで測定した上記測定位置でのX線量を用いることができる。

【0215】蛍光体の厚みは、135～200 μ m、このときの蛍光体の充填率を68%以上にすることが好ましい。

【0216】このようにしてえられた蛍光増感紙で両側から蛍光面が支持体の両面に乳剤面を有する熱現像感光材料の感光面と密着するように挟み、X線画像形成ユニットを構成し、これをX線発生装置を光源として被写体を透過したX線に露光し、放射線画像をえることができる。X線発生装置としては例えば、ペネトロメータB型（コニカメディカル（株）製）等のX線撮影装置があり、通常は管電圧50～200kVp、管電流50～400mA、照射時間5～100msec等の条件でX線照射を行う。

【0217】その後、ヒートドラムと金属製バックロールを有する自動現像機を用いて後述する様に高温で熱現像処理することで、X線画像をえることができる。

【0218】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0219】実施例

（支持体1の作製）濃度0.170（コニカ（株）製デントメータPDA-65）に青色着色した、厚み175 μ mのPETフィルムの両面に8W/m²・分のコロナ放電処理を施し、支持体1を作製した。

【0220】〈感光性ハロゲン化銀乳剤aの調製〉水900ml中に平均分子量10万のオセインゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して温度35℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと（98/2）のモル比の臭化カリウムと沃化カリウム及び塩化イリジウムを銀1モル当たり1×10⁻⁴モル含む水溶液370mlを、pAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン0.3gを添加しNaOHでpHを5に調整して平均粒子サイズ0.06 μ m、粒子サイズの変動係数12%、〔100〕面比率87

sensitized paper, at position after 50 cmmaking use of ionization type dose meter, seeks absorbed amount of the X-ray. Furthermore, without transmitting fluorescence sensitized paper as standard, you can use X-ray quantity with above-mentioned measurement position which it measured.

[0215] As for thickness of phosphor, it is desirable to designate fill factor of phosphor of 135 to 200 μ m and this time as 68 % or higher.

[0216] In order to stick with photosensitive surface of photothermographic material where with fluorescence sensitized paper which can this way from both sides fluorescent surface has emulsion surface in both surfaces of support, putting between, it forms X-ray image formation unit, this, it exposes to the X-ray which transmitted subject with x-ray generator as light source can obtain radiation image. There is a for example ペネ jp7 Ro meter B type (Konica Corp. (DB 69-055-2815) medical Ltd. make) or other X-ray photographic equipment as x-ray generator, usually irradiates X-ray with tube voltage 50 to 200 kVp, tube current 50 to 400 mA and illumination time 5 to 100 msec or other condition.

[0217] After that, as mentioned later making use of automated developing machine which possesses the heat drum and metallic back roll, by fact that thermal developing process it does, it can obtain X-ray image with high temperature.

[0218]

[Working Example(s)] Below, listing Working Example, you explain this invention in detail, but the embodiment of this invention is not limited in this.

[0219] Working Example

(Production of support 1) Blue it colored to concentration 0.170 (Konica Corp. (DB 69-055-2815) make densitometer PDA-65), corona treatment of 8 W/m² * amount was administered to both sides of PET film of thickness 175 μ m, support 1 was produced.

[0220] [Manufacturing photosensitive silver halide emulsion a] Melting ossein gelatin 7.5g and potassium bromide 10 mg of average molecular weight 100,000 in water 900 ml, after adjusting temperature 35 °C and pH to 3.0, while maintaining the potassium bromide of mole ratio of aqueous solution 370 ml and (98/2) which include silver nitrate 74g and the aqueous solution 370 ml which per mole of silver 1 X 10⁻⁴ mole includes potassium iodide and iridium chloride, at the pAg 7.7 10 min applying with controlled double jet method, it added. after that 4-hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetrazaindene 0.3g was added and the pH was adjusted 5 with NaOH and variance 12 % of average particle size 0.06 μ m and

%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg7.5に調整して、感光性ハロゲン化銀乳剤を得た。この感光性ハロゲン化銀乳剤を55℃で溶解し、チオ硫酸ナトリウムを $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/mol Ag}$ 添加して10分搅拌後、続いてセレン化合物トリフェニルホスフィンセレニドを $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/mol Ag}$ 添加して20℃に急冷して化学増感を終了し、感光性ハロゲン化銀乳剤aを調製した。

【0221】〈粉末有機銀塩Aの調製〉4720mlの純水にベヘン酸111.4g、アラキジン酸83.8g、ステアリン酸54.9gを80℃で溶解した。次に高速で搅拌しながら1.5Mの水酸化ナトリウム水溶液540.2mlを添加し濃硝酸6.9mlを加えた後、55℃に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。

【0222】上記の有機酸ナトリウム溶液の温度を55℃に保ったまま、上記感光性ハロゲン化銀乳剤a(銀0.038モルを含む)と純水450mlを添加し5分間搅拌した。次に1Mの硝酸銀溶液760.6mlを2分間かけて添加し、さらに20分搅拌し、濾過により水溶性塩類を除去した。その後、濾液の電導度が $2 \mu \text{ S/cm}$ になるまで脱イオン水による水洗、濾過を繰り返し、遠心脱水を実施した後、37℃にて重量減がなくなるまで温風乾燥を行い、粉末有機銀塩Aを得た。

【0223】〈感光性乳剤分散液の調製〉ポリビニルブチラール粉末(Monsanto社 Butvar B-79)14.57gをメチルエチルケトン(MEK)1457gに溶解し、ディゾルバ型ホモジナイザにて搅拌しながら粉末有機銀塩A500gを徐々に添加して十分に混合した。その後1mmZrビーズ(東レ製)を80%充填したメディア型分散機(Gettzmänn社製)にて周速13m、ミル内滞留時間0.5分間にて分散を行ない感光性乳剤分散液を調製した。

【0224】〈増感色素液の調製〉下記分光増感色素(A)及び(B)を4:6の比率でメタノールに溶解した。このとき増感色素(A)の濃度が0.2%になるように調製した。

【0225】増感色素(A): 5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニン-ナトリウム塩無水物

particle size, cubic silver iodobromide particle of [100] surface ratio 87 % was acquired. coagulation and settling making use of gelatin flocculant, adjusting pH 5.9 and the pAg 7.5 this emulsion including phenoxy ethanol 0.1 g after desalting, it acquired the photosensitive silver halide emulsion. Melting this photosensitive silver halide emulsion with 55 °C, $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/mol Ag}$ adding sodium thiosulfate and after 10 min agitating, continuously $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/mol Ag}$ adding selenium compound triphenylphosphine selenide the quench making 20 °C, it ended chemical sensitization, manufactured photosensitive silver halide emulsion a.

[0221] [Manufacturing powder organic silver salt A] Behenic (docosanoic) acid 111.4g, arachidic acid 83.8g and stearic acid 54.9g were melted in pure water of the 4720 ml with 80 °C. While agitating next with high speed, it added sodium hydroxide water solution 540.2 ml of 1.5M and after adding concentrated nitric acid 6.9 ml, cooling in 55 °C, it acquired the organic acid sodium solution.

[0222] While temperature of above-mentioned organic acid sodium solution was maintained at the 55 °C, above-mentioned photosensitive silver halide emulsion a (silver 0.038 mole is included.) with it added pure water 450 ml and the 5 min agitated. 2 min applying silver nitrate solution 760.6 ml of 1M next, it added, furthermore the 20 min agitated, it removed water soluble salt with filtration. Until after that, electrical conductivity of filtrate becomes 2 S/cm , the water wash and filtration with deionized water are repeated, after executing centrifugal dewatering, until weight loss is gone with 37 °C, hot air drying was done, powder organic silver salt A was acquired.

[0223] [Manufacturing photosensitive emulsion dispersion] While melting poly vinyl butyral powder (Monsanto corporation Butvar B-79) 14.57g in methylethylketone (MEK) 1457g, agitating with the D. sol type homogenizer adding powder organic silver salt A 500g gradually, it mixed to fully. after that 1 mm Zr beads (Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422) make) 80 % with media type dispersing machine (Gettzmänn supplied) which is filled it dispersed with residence time 0.5 min inside perimeter speed 13m and the mill and manufactured photosensitive emulsion dispersion.

[0224] [Manufacturing sensitizing dye liquid] Below-mentioned spectral sensitization dye (A) and (B) was melted in methanol with ratio of the 4:6. In order this time for concentration of sensitizing dye (A) to become 0.2 %, it manufactured.

[0225] Sensitizing dye (A): 5,5'-di-chloro-9-ethyl-3,3'-di-(3-sulfo propyl) oxa carbocyanine - sodium salt anhydride

増感色素 (B) : 5, 5' - ジー (ブトキシカルボニル) - 1, 1' - ジエチル - 3, 3' - ジー (4 - スルホブチル) ベンゾイミダゾロカルボシアニン - ナトリウム塩無水物

〈安定剤液の調製〉安定剤 1 を 1. 0 g、酢酸カリウムを 0. 5 g、メタノール 8. 5 g に溶解し安定剤液を調製した。

【0226】〈カブリ防止剤液の調製〉カブリ防止剤 2 を 5. 81 g、MEK に溶解し、100 ml に仕上げ、カブリ防止剤液とした。

【0227】〈感光層塗布液の調製〉前記感光性乳剤分散液 (50 g) および MEK 15. 11 g を撹拌しながら 21 °C に保温し、カブリ防止剤として本発明化合物一般式 1 の化合物 (1 - 1) (10 % メタノール溶液) を 390 μl を加え、1 時間撹拌した。さらに臭化カルシウム (10 % メタノール溶液) 889 μl を添加して 30 分撹拌した。次に、上記増感色素液を 1. 416 ml、安定剤液を 667 μl を添加して 1 時間撹拌した後温度を 13 °C まで降温してさらに 30 分撹拌した。

【0228】13 °C に保温したまま、ポリビニルブチラル (Monsanto 社 Butvar B - 79) 13. 31 g を添加して 30 分撹拌してから、さらに撹拌を続けながら以下の添加物を 15 分間隔で添加した。

【0229】

現像剤 (1, 1' - ビス (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル)

- 2 - メチルプロパン)
3. 00 g

フタラジン
305 mg

テトラクロロフタル酸
102 mg

4 - メチルフタル酸
137 mg

上記を添加し 15 分撹拌した後、

カブリ防止剤液
5. 47 ml

Desmodur N3300 (モーベイ社、脂肪族イソシアネート)

Sensitizing dye (B): 5,5'-di - (butoxy carbonyl) - 1,1'-di ethyl 1 - 3,3'-di - (4 - sulfoethyl) benzo imidazolo carbocyanine - sodium salt anhydride

[Manufacturing stabilizer liquid] Stabilizer 1 1.0g and potassium acetate were melted in 0.5g and the methanol 8.5g and stabilizer liquid was manufactured.

[0226] [Manufacturing antifoggant liquid] It melted antifoggant 2 in 5.81g and MEK, finished in 100 ml, made antifoggant liquid.

[0227] [Manufacturing photosensitive layer coating solution] While agitating aforementioned photosensitive emulsion dispersion (50g) and MEK 15.11g, 1 hour itagitated compound (1 - 1)(10 % methanol solution) of the compound of this invention General Formula 1 including 390 1, temperature-holding it made the 21 °C, as antifoggant. Furthermore adding calcium bromide (10 % methanol solution) 889 1, 30 min it agitated. Next, above-mentioned sensitizing dye liquid adding 667 1, 1 hour after agitating, cooling doing temperature to 13 °C, furthermore the 30 min it agitated 1.416 ml and stabilizer liquid.

[0228] While temperature-holding it is done, adding polyvinyl butyral (Monsanto corporation Butvar B - 79) 13.31 g in 13 °C, after 30 min agitating, while furthermore continuing agitation, the 15 min every other with it added additive below.

[0229]

Developer (1,1' - bis (2 - hydroxy - 3,5-di methylphenyl)

- 2 - methyl propane) 3.00g

Phthalazine 305 mg

Tetrachlorophthalic acid 102 mg

4 - methyl phthalic acid 137 mg

After added description above and 15 min agitating,

Antifoggant liquid 5.47 ml

Desmodur N3300 (Mho ベ I corporation, aliphatic isocyanate)

10% MEK 溶液

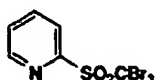
1.60 ml

を順次添加し攪拌することにより感光層塗布液 1 を得た。

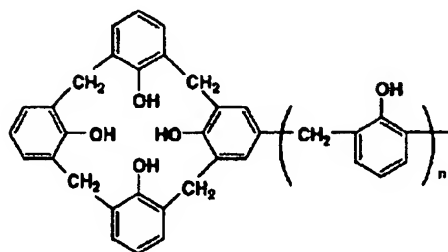
[0230]

[化 26]

カブリ防止剤 2



安定剤 1



【0231】《両面感光性塗布試料の作製》前記支持体の両側に、支持体側から近い方から順に下記の処方に従って、クロスオーバー光遮断層を塗布した後、前記の感光層塗布液 1 を用い感光層を、更に下記の処方に従い保護層を順次作製した。但し、感光層の塗布銀量は 1.5 g/m^2 になる様にし、尚、乾燥は各々 75°C 、5 分間で行った。この様にして表 1 に記載の塗布試料 1 を作製した。

【0232】〈クロスオーバー光遮断層 (COC-1)〉支持体上の両面の感光層下層に以下の付き量となるようにクロスオーバー光遮断層を設けた。

[0233]

ポリビニルブチラール

 2 g/m^2

メロシアニン色素 (29)

 30 mg/m^2

感光性含ハロゲン化合物 6

 60 mg/m^2

10% MEK solution

1.60 ml

Sequential it added and it acquired photosensitive layer coating solution 1 by agitating.

[0230]

[Chemical Formula 26]

[0231] <Production of both surfaces photosensitive application sample> From one which is close to both sides of aforementioned support, from support side following to below-mentioned formulation in order, after applying crossover light shielding layer, making use of aforementioned photosensitive layer coating solution 1 sequential it produced protective layer photosensitive layer, furthermore in accordance with the below-mentioned formulation. However, to try coated silver amount of photosensitive layer to become 1.5 g/m^2 , furthermore it dried with each 75°C , 5 min. application sample 1 which is stated in Table 1 to this way was produced.

[0232] In order <crossover light shielding layer (COC-1)> support to become attached amount below in photosensitive layer bottom layer of both surfaces above, crossover light shielding layer was provided.

[0233]

Poly vinyl butyral

2 g/m²

Merocyanine dye (29)

30 mg/m²

Photosensitive halogen containing compound 6

60 mg/m²

〈表面保護層液 1〉

以下に示す塗布量になるように表面保護層液 1 を感光層の上に塗布した。

【0234】

メチルエチルケトン

17 ml/m²

酢酸セルロース

2.3 g/m²

マツト剤：単分散度 10 % 平均粒子サイズ 4 μm 単分散シリカ

70 mg/m²

現像剤（前記と同じもの）

0.1 g/m²

又、以下のようにして更に、塗布試料 2～5 を作製した。

【0235】〈感光性ハロゲン化銀乳剤 b の調製〉水 900 ml 中に平均分子量 10 万のオセインゼラチン 7.5 g 及び臭化カリウム 10 mg を溶解して温度 35 °C、pH を 3.0 に合わせた後、硝酸銀 74 g を含む水溶液 370 ml と (98/2) のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを硝酸銀と等モル及び塩化イリジウムを銀 1 モル当たり 1×10^{-4} モル含む水溶液 370 ml を、pAg 7.7 に保ちながらコントロールダブルジェット法で 10 分間かけて添加した。その後 4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン 0.3 g を添加し NaOH で pH を 5 に調整して平均粒子サイズ 0.06 μm、粒子サイズの変動係数 12 %、〔100〕面比率 87 % の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエタノール 0.1 g を加え、pH 5.9、pAg 7.5 に調整して、感光性ハロゲン化銀乳剤を得た。上記感光性ハロゲン化銀乳剤を 55 °C で溶解し、上記増感色素 (A) を 3.5×10^{-4} mol/mol Ag、増感色素 (B) を 3.5×10^{-4} mol/mol Ag 添加し 20 分間撹拌した。その後チオ硫酸ナトリウムを 1.0×10^{-4} mol/mol Ag、塩化金酸 3.4×10^{-6} mol/mol Ag、チオシアン酸アンモニウム 2.6×10^{-4} mol/mol Ag を添加して 10 分撹拌後、続いてカルコゲン化合物としてセレン化合物 (トリフェニルホスフィンセレニド) を 1.0×10^{-5} mol/mol Ag 添加して 20 °C に急冷して化学増感を終了し、感光性ハロゲン化銀乳剤 b を調製した。

【0236】〈有機酸銀微結晶分散物の調製〉ベヘン酸 40 g、ステアリン銀酸 7.3 g、水 500 ml を温度

< surface-protecting layer liquid 1 >

In order to become coating amount which is shown below, surface-protecting layer liquid 1 was applied on photosensitive layer.

[0234]

Methylethylketone

17 ml/m²

Cellulose acetate

2.3 g/m²

Matting agent : Degree of monodisperse 10 % average particle size 4 μm monodisperse silica

70 mg/m²

Developer (Same ones as description above.)

0.1 g/m²

Like below also, furthermore, application sample 2 to 5 was produced.

[0235] [Manufacturing photosensitive silver halide emulsion b] Melting ossein gelatin 7.5g and potassium bromide 10 mg of average molecular weight 100,000 in water 900 ml, after adjusting temperature 35 °C and pH to 3.0, while maintaining the aqueous solution 370 ml which per mole of silver 1×10^{-4} mole includes silver nitrate and equimole and iridium chloride, at pAg 7.7 10 min applying potassium bromide and potassium iodide of mole ratio of aqueous solution 370 ml and (98/2) which include silver nitrate 74g with controlled double jet method, it added. after that 4-hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetrazaindene 0.3g was added and the pH was adjusted 5 with NaOH and variance 12 % of average particle size 0.06 μm and particle size, cubic silver iodobromide particle of [100] surface ratio 87 % was acquired. coagulation and settling making use of gelatin flocculant, adjusting pH 5.9 and the pAg 7.5 this emulsion including phenoxy ethanol 0.1 g after desalting, it acquired the photosensitive silver halide emulsion. It melted above-mentioned photosensitive silver halide emulsion with 55 °C, the above-mentioned sensitizing dye (A) 3.5×10^{-4} mol/mol Ag added 3.5×10^{-4} mol/mol Ag and sensitizing dye (B) and the 20-minute agitated. after that sodium thiosulfate adding 1.0×10^{-4} mol/mol Ag, chloroauric acid 3.4×10^{-6} mol/mol Ag and the ammonium thiocyanate 2.6×10^{-4} mol/mol Ag, after 10 min agitating, 1.0×10^{-5} mol/mol Ag adding selenium compound (triphenylphosphine selenide) continuously as chalcogen compound, quench making 20 °C, it ended chemical sensitization, manufactured photosensitive silver halide emulsion b.

[0236] [Manufacturing organic acid silver salt crystallite dispersion] 15 min it agitated behenic (docosanoic) acid 40g, stearin

90°Cで15分間攪拌し、1N-NaOH187mlを15分間かけて添加し、1Nの硝酸水溶液61mlを添加して50°Cに降温した。次に1N硝酸銀水溶液124mlを2分間かけて添加し、そのまま30分間攪拌した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、濾水の伝導度30μS/cmになるまで固形分を水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固形分34.8g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール12gおよび水150mlを添加し、良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ840gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて5時間分散し、電子顕微鏡観察により平均短径0.04μm、平均長径0.8μm、投影面積変動係数30%の針状粒子である有機酸銀の微結晶分散物の調製を終了した。

【0237】〈素材固体微粒子分散物の調製〉テトラクロロフタル酸、4-メチルフタル酸、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン、フタラジン、トリブロモメチルフェニルスルホンについて固体微粒子分散物を調製した。

【0238】テトラクロロフタル酸に対し、ヒドロキシプロピルメチルセルロース0.81gと水94.2mlを添加してよく攪拌してスラリーとして10時間放置した。その後、平均直径0.5mmのジルコニア製ビーズを100ml用意し、スラリーと一緒にベッセルに入れ、有機酸銀塩微結晶分散物の調製に用いたものと同じ分散機で5時間分散してテトラクロロフタル酸の固体微粒子分散液を得た。粒子径は70重量%が1.0μm以下であった。その他の素材については適宜分散剤の使用量、及び所望の平均粒子径を得るために分散時間を変更し、それぞれの素材について固体微粒子分散液を得た。

【0239】〈感光層塗布液の調製〉先に調製した有機酸銀塩微結晶分散物(銀1モル相当)に対し、感光性ハロゲン化銀乳剤bをハロゲン化銀10モル%(対有機酸銀相当)と、以下のポリマーラテックス(ポリマーP-1)および素材を添加して感光層塗布液2とした。ポリマーラテックスの平均粒径は0.1μm程度であった。

【0240】

ポリマーラテックス(ポリマーP-1)
430g

silver acid 7.3g and water 500 ml with the temperature 90°C, 15 min applied 1N-NaOH 187 ml and added, added nitric acid aqueous solution 61 ml of the 1N and cooling made 50°C. 2 min applying 1N silver nitrate aqueous solution 124 ml next, it added, 30-minute agitated that way. Until after that, it filters solid component with suction filtration, becomes conductivity 30 S/cm of water filtration solid component was done water wash. In this way, solid component which is acquired, without drying, added the poly vinyl alcohol 12g and water 150 ml vis-a-vis handling and dry solid fraction 34.8g suitable wet cake as wet cake, mixed well and made slurry. Preparing zirconia beads 840g of average diameter 0.5 mm, you inserted in vessel in the slurry, and simultaneous 5-hour fraction scattering did with dispersing machine (1/4 G sand grinder mill: Aimex Corp. make), you ended manufacturing crystallite dispersion of organic acid silver salt which is a needle particle of the average minor diameter 0.04 μm, average major diameter 0.8 μm and projected surface area variance 30 % with electron microscope observation.

[0237] [Manufacturing material solid microparticle dispersion] Solid microparticle dispersion was manufactured tetrachlorophthalic acid, 4-methyl phthalic acid and 1,1-bis(2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-3,5,5-trimethyl hexane, concerning phthalazine and tribromo methylphenyl sulfone.

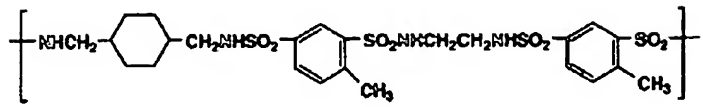
[0238] Vis-a-vis tetrachlorophthalic acid, adding hydroxypropyl methylcellulose 0.81g and water 94.2 ml agitating well, 10 hours it left as slurry. after that, 100 ml you prepared zirconia beads of average diameter 0.5 mm, inserted in vessel in slurry, and simultaneous 5-hour fraction scattering doing with same dispersing machine, as those which are used for manufacturing the organic acid silver salt salt crystallite dispersion you acquired solid microparticle dispersion of tetrachlorophthalic acid. particle diameter 70 weight % was 1.0 μm or less. Concerning other material usage of as needed dispersant, dispersion time was modified in order to obtain and desired average particle diameter, solid microparticle dispersion was acquired concerning respective material.

[0239] [Manufacturing photosensitive layer coating solution] Silver halide 10 mole% (Anti-organic acid silver salt suitable) with, adding polymer latex (polymer P-1) and material below, it designated photosensitive silver halide emulsion b as photosensitive layer coating solution 2 vis-a-vis organic acid silver salt salt crystallite dispersion (silver 1 mole suitable) which is manufactured first. average particle diameter of polymer latex was 0.1 μm extent.

[0240]

Polymer latex (polymer P-1) 430g

テトラクロロフタル酸 5 g	Tetrachlorophthalic acid 5g
1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)	1,1 - bis (2 - hydroxy - 3,5-di methylphenyl)
- 3, 5, 5-トリメチルヘキサン 9 8 g	- 3,5,5 - trimethyl hexane 98g
フタラジン 9. 2 g	Phthalazine 9.2g
トリブロモメチルフェニルスルホン 1 2 g	Tribromo methylphenyl sulfone 12g
4-メチルフタル酸 7 g	4 - methyl phthalic acid 7g
<p>〈乳剤面保護層液2の調製〉イナートゼラチン10 gに 対し、界面活性剤Aを0. 26 g、界面活性剤Bを0. 09 g、シリカ微粒子 (平均粒径サイズ2. 5 μm) 0 . 9 g、1, 2-ビス [(ビニルスルホニル) アセトア ミド] エタン0. 3 g、水64 gを添加して表面保護層 液2とした。</p> <p>【0241】界面活性剤A：パーフルオロオクチルスル ホニルプロピルアミノ酢酸カリウム塩</p> <p>界面活性剤B：トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウ ム塩</p> <p>〈クロスオーバー光遮断層 (COC-2~5)〉以下の ようにメロシアニン色素、感光性含ハロゲン化合物、N 、N-ジメチル-p-(ニトロフェニルアゾ) アニリン 、又2, 3, 4, 5, 6, 2', 3', 4', 5', 6 '-デカフルوروبenzoピナコールを含む組成物を前記と 同様の方法で水性固体微粒子分散物とし、クロスオーバ ー光遮断層を調製し、前記支持体上の両面に、片面あた り以下の付き量となるように塗布・乾燥しクロスオーバ ー光遮断層とした。</p> <p>【0242】</p> <p>(COC-2)</p> <p>ゼラチン 2 g/m² メロシアニン色素 (29) 30 mg/m² 感光性含ハロゲン化合物6 60 mg/m² (COC-3)</p> <p>ゼラチン</p>	
<p>[Manufacturing emulsion surface protective layer liquid 2] Vis-a- vis inert gelatin 10g, surfactant A 0.26g and surfactant B adding the 0.09g, silica microparticle (average particle diameter size 2.5 μm) 0.9g, 1,2 - bis {(vinyl sulfonyl) acetamide} ethane 0.3g and water 64g, it made surface-protecting layer liquid 2.</p> <p>[0241] Surfactant A: Perfluorooctyl sulfonyl propyl aminoaceti c acid potassium salt</p> <p>Surfactant B: Tridecyl sodium benzenesulfonate salt</p> <p>< crossover light shielding layer (COC - 2 to 5) > like below me rocyanine dye , photosensitive halogen containing compound and N,N-di methyl- p - (nitrophenyl azo) aniline , it designated composition which in addition includes 2,3,4,5,6,2',3', 4',5',6' - deca fluoro benzo pinacolas aqueous solid fine particle dispersion with method which is similar to description above, manufactured crossover light shielding layer, in order in both surfaces on aforementioned support, per one surface to become attached amount below, application * it dried and made crossover light shielding layer.</p> <p>[0242]</p> <p>(COC - 2)</p> <p>Gelatin 2 g/m² Merocyanine dye (29) 30 mg/m² Photosensitive halogen containing compound 6 60 mg/m² (COC - 3)</p> <p>Gelatin 2 g/m²</p>	

メロシアニン色素 (29) 30 mg/m ² 感光性含ハロゲン化合物 19 60 mg/m ² (COC-4)	Merocyanine dye (29) 30 mg/m ² Photosensitive halogen containing compound 19 60 mg/m ² (COC-4)
ゼラチン 1 g/m ² N,N-ジメチル-p-(ニトロフェニルアゾ)アニ リン 10 mg/m ² p-トルエンスルホン酸 300 mg/m ² 2, 3, 4, 5, 6, 2', 3', 4', 5', 6'	Gelatin 1 g/m ² N,N-di methyl - p - (nitrophenyl azo) aniline 10 mg/m ² P-toluenesulfonic acid 300 mg/m ² 2,3,4,5,6,2',3',4',5',6'
-デカフロロベンゾピナコール 200 mg/m ² (COC-5)	- deca fluoro benzo pinacol 200 mg/m ² (COC-5)
ポリスルホンアミド 1 g/m ² N,N-ジメチル-p-(ニトロフェニルアゾ)アニ リン 20 mg/m ² トルエンスルホン酸 300 mg/m ² 2, 3, 4, 5, 6, 2', 3', 4', 5', 6'	Polysulfone amide 1 g/m ² N,N-di methyl - p - (nitrophenyl azo) aniline 20 mg/m ² Toluene sulfonic acid 300 mg/m ² 2,3,4,5,6,2',3',4',5',6'
-デカフロロベンゾピナコール 400 mg/m ² ポリスルホンアミド: 特開昭53-145629号に記 載のもの。下記の繰り返し単位を有する水溶性ポリマー	- deca fluoro benzo pinacol 400 mg/m ² Polysulfone amide: Those which are stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 53-145629 number. It possesses below-mentioned repeat unit water soluble polymer
[0243]	[0243]
[化27]	[Chemical Formula 27]
	
[0244] 《両面感光性塗布試料2~5の作製》前記 クロスオーバー光遮断層COC-2~5、の上に感光層 塗布液2、表面保護層液2の順に、それぞれ感光層の塗 布銀量で1.5 g/m ² 、保護層ゼラチン量2.3 g/m ² になる様に塗布し、表1に記載の塗布試料2~5を作製 した。	[0244] <Production of both surfaces photosensitive application sample 2 to 5> In order aforementioned crossover light shielding layer COC-2 to 5, on in order of photosensitive layer coating solution 2 and the surface-protecting layer liquid 2, with coated silver amount of respective photosensitive layer to become 1.5 g/m ² and the protective layer amount of gelatin 2. 3 g/m ² , it applied, it produced application sample 2 to 5 which is stated in the Table 1.
[0245] (感光層塗布液3の調製) 塗布液調製のほ じめにカブリ防止剤として本発明化合物一般式1の化合	[0245] (Manufacturing photosensitive layer coating solution 3) In beginning coating liquid preparation other than 3.6 X 10 ⁻³

物(1-1)を $3.6 \times 10^{-3} \text{ mol/mol Ag}$ 添加する以外は感光層塗布液2と同様の方法で感光層塗布液3を調製した。

【0246】(両面感光性塗布試料6の作製)前記支持体の両側に、支持体から近い方から順に、クロスオーバー光遮断層COC-2、感光層塗布液3、保護層塗布液2の順番に、感光層の塗布銀量 1.5 g/m^2 、保護層のゼラチン量で 2.3 g/m^2 になるように塗布・乾燥し、表1に記載の塗布試料6を作製した。

【0247】

【表1】

試料 No.	クロスオーバーカット層	感光層	保護層	備考
1	COC-1	1	1	比較
2	COC-2	2	2	本発明
3	COC-3	2	2	本発明
4	COC-4	2	2	本発明
5	COC-5	2	2	本発明
6	COC-2	3	2	本発明

【0248】

〈蛍光増感紙1の製造〉

蛍光体 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ (平均粒径 $1.8 \mu\text{m}$)
200g

結合体ポリウレタン系熱可塑性エラストマーデモラックTPKL-5-

2625 (固形分40%) [住友バイエルウレタン(株)製] 20g

ニトロセルロース (硝化度11.5%)
2g

上記にメチルエチルケトン溶媒を加え、プロペラ型ミキサーで分散させて粘度 25 ps (25°C)の蛍光体層形成用塗布液を調製した (結合剤/蛍光体比=1/22)。

【0249】また、別途に下塗層形成用塗布液として軟質アクリル樹脂固形分90g、ニトロセルロース50gをメチルエチルケトンを加えて分散、混合して粘度 $3 \sim 6 \text{ ps}$ (25°C)の分散液を調製した。

mol/mol Ag adding compound (1-1) of the compound of this invention General Formula 1 as antifoggant, photosensitive layer coating solution 3 was manufactured with method which is similar to photosensitive layer coating solution 2.

[0246] (Production of both surfaces photosensitive application sample 6) In order from one which is close to both sides of the aforementioned support, from support in order, in sequence of the crossover light shielding layer COC-2, photosensitive layer coating solution 3 and protective layer coating solution 2, coated silver amount 1.5 g/m^2 of photosensitive layer, with amount of gelatin of protective layer to become 2.3 g/m^2 , application * it dried, it produced application sample 6 which is stated in Table 1.

[0247]

[Table 1]

[0248]

<fluorescence sensitized paper 1 production>

Phosphor $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ (average particle diameter $1.8 \mu\text{m}$)
200g

Conjugate polyurethane type thermoplastic elastomer demonstration rack TP KL - 5 -

2625 (solid component 40%) (Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd. (DB 69-087-1611) make) 20g

Nitrocellulose (Degree of nitration 11.5%)
2g

Dispersing to description above with propeller type mixer including methylethylketone solvent, it manufactured phosphor layer forming coating solution of viscosity 25 ps (25°C) (binder / phosphor ratio = 1/22).

[0249] In addition, separately as coating solution for subbing layer formation including methylethylketone dispersing and mixing flexible acrylic resin solid component 90g and nitrocellulose 50g it manufactured the dispersion of viscosity 3 to 6 ps (25°C).

【0250】二酸化チタンを練り込んだ厚さ250 μm のポリエチレンテレフタレートベース（支持体）をガラス板上に水平に置き、上記下塗り層形成用塗布液をドクターブレードを用いて支持体上に均一塗布した後、25℃から100℃に徐々に上昇させて塗布膜の乾燥を行い支持体上に下塗り層を形成した。塗布膜の厚さは15 μm であった。

【0251】この上に上記の蛍光体層形成用塗布液をドクターブレードを用いて膜厚240 μm で均一に塗布乾燥し、次いで圧縮を行った。圧縮はカレンダーロールを用いて78.4 Paの圧力、80℃の温度で行った。この圧縮後、特開平6-75097号の実施例1記載の方法で厚さ3 μm の透明保護膜を形成し、蛍光増感紙1を製造した。

【0252】《露光及び現像処理》前記塗布試料1～6を25 cm×30 cmに裁断し、蛍光増感紙1で両側から蛍光面が塗布試料と密着するように挟み、ペネトロメータB型（コニカメディカル（株）製）を介して、管電圧100 kVp、管電流200 mA、照射時間50 msecの条件でX線照射を行った。

【0253】その後、ヒートドラムと金属製バックロールを有する自動現像機を用いて120℃で15秒、熱現像処理した。その際、露光及び現像は23℃、50%RHに調湿した部屋で行った。試料1～3及び6については、熱現像処理後に1 kWの水銀ランプで10 cmの距離から5秒間曝射露光を行い、クロスオーバーカット染料の消色を行った。

【0254】得られた画像の評価を濃度計により行った。測定の結果は、感度（未露光部分よりも1.0高い濃度を与える露光量の比の逆数）およびかぶり度で評価し、塗布試料1の感度を100とする相対値で表2に示した。結果を表2に示す。

【0255】《生保存性の評価》前記塗布試料1～6を各々25 cm×30 cmに2枚ずつ裁断し、1枚は25℃、RH55%で3日間、もう1枚は55℃、55RH%で3日間保存した後、露光せずにセンチメートルの評価と同様の方法で現像処理を行った。

【0256】以下の計算式で得られた ΔD_{min} を表2に示す。

[0250] You put polyethylene terephthalate base (support) of thickness 250 μm which kneaded titanium dioxide in horizontal on the glass sheet, above-mentioned undercoating forming coating solution on support uniform application after doing, you rose gradually in 25 °C to 100 °C making use of doctor blade and dried coated film and formed undercoating on support. thickness of coated film was 15 μm .

[0251] On this with film thickness 240 μm coating and drying it designated above-mentioned phosphor layer forming coating solution as uniform making use of doctor blade, compressed next. It compressed making use of calendaring roll pressure of 78.4 Pa, with the temperature of 80 °C. After this compressing, transparent protective film of thickness 3 μm was formed with the method which is stated in Working Example 1 of Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-75097 number, fluorescence sensitized paper 1 was produced.

[0252] <Exposure and development treatment> It cut off aforementioned application sample 1 to 6 in 25 cm X 30 cm, in order with the fluorescence sensitized paper 1 for fluorescent surface to stick with application sample from both sides, putting between, through ペネ jp7 Ro meter B type (Konica Corp. (DB 69-055-2815) medical Ltd. make), it irradiated X-ray with the condition of tube voltage 100 kVp, tube current 200 mA and illumination time 50 msec.

[0253] After that, 15 second and thermal developing process it did with 120 °C making use of automated developing machine which possesses heat drum and metallic back roll. At that occasion, it did exposure and development with chamber which moisture adjustment is made 23 °C and 50 %RH. Concerning sample 1 to 3 and 6, after thermal developing process with mercury lamp of the 1 kW 5 second 曝 you shot from distance of 10 cm and exposed, did bleached of crossover cut dye.

[0254] You appraised image which it acquires with densitometer. You appraised result of measurement, sensitivity (In comparison with unexposed part 1.0 gives high concentration inverse of ratio of exposure dose which) and with the fogging, with relative value which designates sensitivity of application sample 1 as the 100 you showed in Table 2. result is shown in Table 2.

[0255] <Appraisal of fresh storage property> Aforementioned application sample 1 to 6 at a time 2 was cut off in each 25 cm X 30 cm, one layer with 25 °C and RH55 % 3-day period and another the 3-day period after retaining, without exposing with 55 °C and the 55RH % did development with method which is similar to appraisal of sensitometry.

[0256] D_{min} which is acquired with computational formula below is shown in the Table 2.

【0257】 $\Delta D_{min} = D_{min} (55^{\circ}\text{C}, 55\text{RH}\% \text{で} 3 \text{日間}) - D_{min} (25^{\circ}\text{C}, 55\text{RH}\% \text{で} 3 \text{日間})$

《残色の評価》前記塗布済み各試料を25 cm×30 cmに裁断し、センシトメトリーの処理と同様の現像処理を行った後、得られた現像済み各試料に対し、目視で以下のように5段階の評価を行った。結果を表2に示す。

【0258】

5：全く残色が無く、良好である

4：わずかに全体に残色があるが、実用上問題ない

3：全体に薄く残色があり、実用できる下限レベルである

2：ところどころ染料の残色があり、実用上問題がある

1：一面に染料の残色が強く、使用に耐えないレベルである

《鮮鋭性の評価》25 cm×30 cmに裁断した前記塗布済み各試料を、センシトメトリーの処理と同様の露光、現像処理を行った後、得られた現像済み各試料1～6に対し、目視で以下のように4段階の評価を行った。結果を表2に示す。

【0259】

A：非常にシャープである

B：良好だがわずかにボケがある

C：ボケが目立ち読影に若干の支障がある

D：ボケにより読影困難

《保存後の鮮鋭性の評価》25 cm×30 cmに裁断した前記塗布済み各試料を、生保存性の評価と同じ条件で保存後、センシトメトリーの処理と同様の露光、現像処理を行った後、得られた現像済み各試料1～6に対し、前記と同様に4段階の評価を行った。結果を表2に示す。

[0257] $D_{min} = D_{min} (\text{With } 55^{\circ}\text{C and } 55\text{RH}\% \text{ 3-day period}) - D_{min} (\text{With } 25^{\circ}\text{C and } 55\text{RH}\% \text{ 3-day period})$

<Appraisal of residual color> It cut off aforementioned coated each sample in 25 cm X 30 cm, after doing development which is similar to treatment of sensitometry, the vis-a-vis developed each sample which is acquired, with visual like below it appraised 5 steps. result is shown in Table 2.

[0258]

5: Completely there not to be a residual color, being satisfactory, it is

4: There is a residual color barely in entirety, but in regard to utility the problem it is

3: Being a lower limit level which to be thin is residual color in entirety, can utilize it is

2: Here and there, there is a residual color of dye, in regard to utility the problem is

1: Being a level where residual color of dye is strong in one surface, does not withstand use it is

<Appraisal of sharpness> Aforementioned coated each sample which is cut off in 25 cm X 30 cm, after doing exposure and development which are similar to treatment of sensitometry, vis-a-vis developed each sample 1 to 6 which is acquired, with visual like below you appraised 4-stage. result is shown in Table 2.

[0259]

A: Being a sharp very, it is

B: But satisfactory barely fading it is

C: Fading is conspicuous and in reading shadow somewhat hindrance is

D: With fading reading shadow difficulty

<Appraisal of sharpness after retaining> Aforementioned coated each sample which is cut off in 25 cm X 30 cm, after retaining, after doing exposure and development which are similar to treatment of sensitometry, you appraised 4-stage in same way as description above vis-a-vis developed each sample 1 to 6 which is acquired with same condition as appraisal of fresh storage property. result is shown in Table 2.

【 0 2 6 0 】

[0260]

【表 2】

[Table 2]

試料 No.	相対感度	かぶり	残色	生保存性	鮮鋭性	保存後の 鮮鋭性	備考
1	100	0.24	4	0.50	A	C	比較
2	110	0.24	4	0.50	A	B	本発明
3	110	0.24	5	0.50	A	A	本発明
4	115	0.24	5	0.40	A	A	本発明
5	120	0.24	5	0.30	A	A	本発明
6	110	0.21	4	0.20	A	A	本発明

【 0 2 6 1 】 表 2 より、本発明の試料は充分な感度があり、かつ、かぶりが低く、感光材料の生保存性、残色及び鮮鋭性も良好である事がわかる。

[0261] From Table 2, sample of this invention is a satisfactory sensitivity, at same time, the fogging is low, fresh storage property of photosensitive material, it understands that also the residual color and sharpness are satisfactory.

【 0 2 6 2 】

[0262]

【発明の効果】本発明により、クロスオーバーカット染料による汚染がなく鮮鋭性の良好な X 線画像形成用熱現像感光材料及びこれを用いた X 線画像形成ユニットと X 線画像記録方法が得られた。

[Effects of the Invention] With this invention, there was not pollution with crossover cut dye photothermographic material for the satisfactory X-ray image formation of sharpness and X-ray image formation unit and X-ray image recording method which use this acquired.

THIS PAGE BLANK (USPTO)